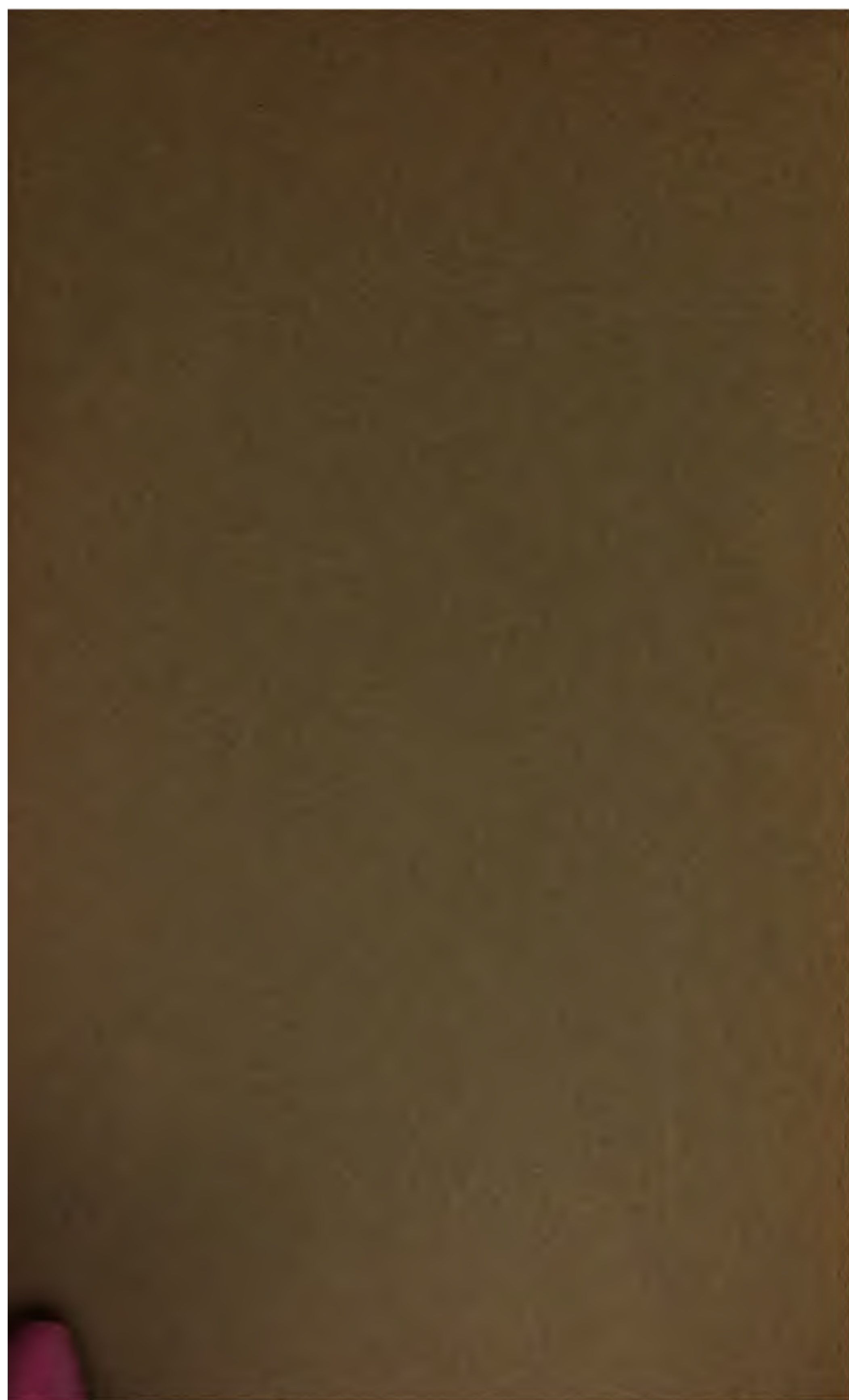

LIBRARIES
33780 3





OVER EENVOUDIGE ESTERANHYDRIDEN

VAN ORGANISCHE VERZADIGDE TWEEBASISCHE ZUREN.

D. MOL.

OVER EENVOUDIGE ESTERANHYDRIDEN VAN ORGANISCHE VERZADIGDE TWEEBASISCHE ZUREN.



OVER EENVOUDIGE ESTERANHYDRIDEN VAN ORGANISCHE VERZADIGDE TWEEBASISCHE ZUREN.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

Dr. W. NOLEN

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE

VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN

op Vrijdag 5 Juli 1907 des namiddags te 4 uren

DOOR

DIRK MOL

GEBOREN TE BERKHOUT

LEIDEN
A. H. ADRIANI
1907

AAN MIJNE OUDERS EN AAN MIJN MEISJE.



Na de voltooiing van dit proefschrift is het mij eene aangename taak U, Oud-Hoogleeraren en Hoogleeraren der philosophische faculteit, mijn dank te betuigen voor het van U ontvangen onderwijs.

U in het bijzonder, hooggeleerden Franchimont, hooggeachten Promotor, ben ik dank verschuldigd. Voor mij waren de jaren, gedurende welke ik het voorrecht had Uw assistent te zijn, in hooge mate leerzaam. De groote welwillendheid, die Gij mij steeds hebt betoond, zal bij mij in dankbare herinnering blijven.

En gij, door wier vriendschappelijken omgang mijn studententijd tot een aangename is geworden, weest overtuigd van mijne erkentelijkheid.



INLEIDING.

Bij eene bespreking naar aanleiding van voordrachten, door mijnen hooggeachten Promotor gehouden op het z. g. Candidaten-college, werd door een der toehoorders gevraagd, of ook bekend waren lichamen, die tegelijkertijd de functie van ester en van anhydride bezitten, en zoo ja, wat er bekend was van hunne eigenschappen.

In het algemeen toch oefenen in lichamen, welke verschillende functies in zich vereenigen, die functies invloed op elkaar uit. Het ligt voor de hand, dat die invloed niet altijd zóó ver gaat, dat de hoofdeigenschappen, welke een der functies bezit wanneer ze alléén in het molecuul voorkomt, geheel verdwenen zijn wanneer ze van eene andere vergezeld wordt; uitgenomen bij de lichamen, welke twee groepeeringen bevatten, die met elkaar reageeren, b.v. aminozuren. In een aminozuur toch zullen de meest karakteristieke eigenschappen van een amine en van een zuur niet meer voorkomen; de beide genoemde functies zullen met elkaar gereageerd hebben, en in de plaats van deze

is getreden eene nieuwe, een zout is ontstaan. Daarom wordt hier alleen gedacht aan lichamen, waarbij zulk eene intra- of inter-moleculaire reactie niet heeft plaats gehad, dus b.v. aan een oxyzuur onder zoodanige omstandigheden, dat de alkohol- en de zuurfunctie beide vrij zijn. Door aanwezigheid der hydroxylgroep in de koolwaterstofrest zal de carboxylgroep van karakter zijn veranderd en omgekeerd. Bovendien zal de invloed dien zij op elkaar uitoefenen afhangen van den stand, waarin de verschillende functies tenopzichte van elkaar zijn geplaatst: een α oxyzuur verschilt in eigenschappen veel van een γ oxyzuur.

Eene belangrijke vraag kan bovendien worden opgelost met lichamen, die twee functies bevatten, welke beide met een derde stof kunnen reageeren. Uit de snelheid, waarmede die derde stof reageert met een lichaam, waarin slechts eene der beide functies voorkomt, is niet altijd af te leiden met welke ervan ze 't eerst in reactie treedt, als ze beide aanwezig zijn. Dit kan echter blijken, als bij het lichaam, waarin beide groepeeringen voorkomen, zooveel van de derde stof wordt gebracht, dat er kans is dat maar ééne functie wordt aangegrepen. Een voorbeeld kan dit duidelijk maken. Een ester van een organisch zuur, met ammoniak behandeld, wordt in een amide van dat zuur omgezet. Doch datzelfde amide wordt verkregen als we in

plaats van een ester het anhydride van dat zuur nemen. Is nu een lichaam ester en anhydride tegelijkertijd, en wordt het aan de werking van ammoniak onderworpen, dan zullen, als eerst de anhydridefunctie wordt aangetast, naast elkaar ontstaan een lichaam, dat ester en amide, en één, dat ester en ammoniumzout tegelijk is; reageert eerst de esterfunctie, dan ontstaat een stof, die tegelijkertijd amide en anhydride is. Het experiment dus kan door de producten, die ontstaan, uitmaken, welke groepeering het eerst in reactie treedt. Zoo zijn dus lichamen met twee en meer functies, in het algemeen van belang, die, welke ester en anhydride tegelijkertijd zijn, in het bijzonder.

Deze laatste, welke het onderwerp van dit proefschrift hebben uitgemaakt heb ik genoemd *esteranhydriden*. Ik versta dus onder esteranhydriden de lichamen, welke in hun molecuul de functie van ester en van zuuranhydride vereenigen, waarbij met ester wordt bedoeld eene groepeering, die ontstaan gedacht kan worden uit een zuur en een alkohol, wanneer deze samen de elementen van het water hebben verloren zóó, dat het waterstofatoom der zuurgroep uittreedt met de hydroxylgroep van den alkohol, en met anhydride eene functie, die we krijgen, als twee groepeeringen, welke een lichaam tot een zuur maken, samen de elementen van het water verliezen.

Op de vraag nu: of esteranhydriden bestaan, kon in zooverre niet direct antwoord worden gegeven, als met anhydriden bedoeld werden anhydriden van organische zuren, wat in het onderhavige geval de bedoeling was. Lichamen, die ester en anhydride van verschillende zuren zijn, waarvan één een anorganisch, waren genoeg bekend. Esterchloriden b.v. waren reeds lang, voordat dit onderzoek werd aangevangen, in vrij grooten getale bereid, en daar de zuurchloriden toch gemengde zuuranhydriden zijn van chloorwaterstofzuur en een ander zuur, behooren esterchloriden tot de esteranhydriden. Naar aanleiding van genoemde vraag werd in de litteratuur nagegaan, wat er bekend was van esteranhydriden van organische zuren. (Wordt in het vervolg van esteranhydriden gesproken, dan worden slechts die bedoeld, welke alleen derivaten van organische zuren zijn, tenzij het tegendeel er bij wordt vermeld.) Dat deze lichamen derivaten moeten zijn van een zuur, dat minstens tweebasisch is, ligt voor de hand. Is in een tweebasisch zuur één der zuurgroepen in een ester omgezet, dan is een lichaam ontstaan, dat tot de éénbasische zuren moet worden gerekend. Zulk een éénbasisch zuur moet een eenvoudig anhydride kunnen geven, als twee moleculen daarvan zich onder verlies van de elementen van het water vereenigen. Is in een driebasisch zuur één der carboxylgroepen in de groepeering van een ester om-

gezet, dan zou het zoo ontstane lichaam, dat nog een tweebasisch zuur is, intra- of intermoleculair tot anhydridevorming aanleiding kunnen geven. Verder moet een lichaam, dat ester en zuur is, ook met een ander zuur, b.v. een éénbasisch, een esteranhydride kunnen geven, dat dan een gemengd anhydride is; 't éénbasische zuur kan een zure ester zijn van een ander tweebasisch zuur, zoo ontstaat weer een esteranhydride, dat gemengd anhydride is; de beide esterfuncties kunnen verschillende alkylgroepen bevatten, enz. Zoo zien we dus, dat ook van esteranhydriden van organische zuren verschillende soorten mogelijk zijn. Voor een onderzoek is wel de aangewezen weg, de eenvoudigste het eerst te kiezen.

Bij onderzoek, in 1902 gedaan, bleek dat in het „Handbuch der Organischen Chemie" van Beilstein niet veel over dergelijke lichamen werd opgegeven. Wat het oxaalzuur betreft, wordt niet gesproken van het anhydride van een der zure esters van dat zuur. Een lichaam, dat daaronder misschien gerekend zou kunnen worden, is het door Malaguti [1]) bereide anhydride van perchlooraethyloxaalzuur (chlooroxaethide) $C_8Cl_{10}O_7$, een lichaam evenwel, waarvan m.i. de structuur niet afdoende is bewezen, en dat bovendien verkregen werd op eene wijze, die mij niet geschikt lijkt op andere

---

1) Ann. 57, pg. 73 (1841).

twee- en meerbasische zuren te worden toegepast. Ook de in 1901 verschenen Ergänzungsband bevatte daarover niets.

Daar ik, toen de kwestie der esteranhydriden ter sprake kwam, bezig was met de bereiding van derivaten van oxaalzuur, die samengebracht zulk een esteranhydride zouden kunnen opleveren, werd mij opgedragen, proeven in die richting uit te voeren. Het resultaat hiervan is in het volgende vermeld. Doch kort voor de voltooiing van dit proefschrift werd toevallig in het Bulletin de la Soc. Chim. de Paris gevonden eene mededeeling van BOUVEAULT [1]), waarin hij zegt gemaakt te hebben het anhydride van aethyloxaalzuur, waarvan echter in den in 1901 verschenen band van „BEILSTEIN" nog geen melding kon gemaakt worden.

Van het malonzuur, barnsteenzuur en glutaarzuur waren mij geen esteranhydriden bekend, en evenmin van een ander twee- of meerbasisch zuur.

De weg, om tot deze lichamen te komen, ligt voor de hand als men bedenkt, dat ze, in het algemeen gezegd, verkregen moeten kunnen worden uit stoffen, welke reeds eene esterfunctie bevatten en bovendien eene groepeering bezitten, die zich gemakkelijk in eene anhydridefunctie laat omzetten. Omgekeerd zou men

---

1) Bull. [3] **23** pg. 509 (1900).

uit kunnen gaan van een lichaam, dat reeds anhydride was, en verder zoodanig was samengesteld, dat het invoeren van eene esterfunctie geene bezwaren had.

Deze laatste methode is waarschijnlijk toe te passen ter bereiding van het esteranhydride van het door MOLL VAN CHARANTE in zijn proefschrift [1]) beschreven sulfonisoboterzuur, als men het door hem bereide chloride-anhydride met een alkohol of een alkoholaat behandelt. Dit lichaam zou evenwel niet geheel te vergelijken zijn met de esteranhydriden van organische zuren, waarover mijn onderzoek gaat.

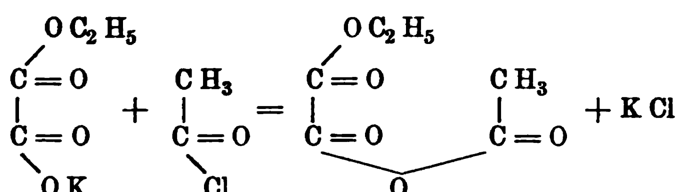
Door mij werd steeds de eerste methode toegepast. Ik ging altijd uit van lichamen, die reeds ester waren en wel van de zoogenaamde esterzouten van tweebasische zuren. Eene zeer bekende en veel toegepaste methode ter bereiding van een anhydride is de werking van een zout op een zuurchloride, de methode, die GERHARDT [2]) reeds in 1853 heeft aangewend. Gaat men dus uit van een lichaam, dat behalve zout reeds ester is, dus van een esterzout, en laat daarop werken een chloride van een organisch zuur, dan zal door vorming van een molecuul van het zout van het chloorwaterstofzuur een lichaam ontstaan, dat ester en anhydride

---

[1]) Het sulfonisoboterzuur en eenige zijner derivaten.
MOLL VAN CHARANTE. Proefschrift 1904.
Zie ook Rec. **24**, pg. 69, (1905).

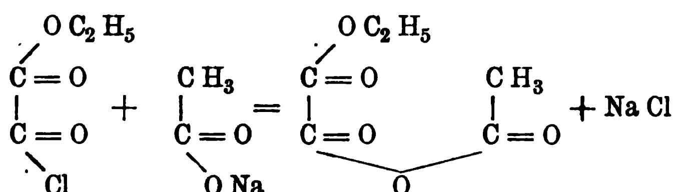
[2]) Ann. **87**, pg. 57 en 149, (1853).

tegelijk is. Zoo moet b.v. uit aethylkaliumoxalaat en acetylchloride zulk een lichaam gevormd worden volgens de vergelijking:



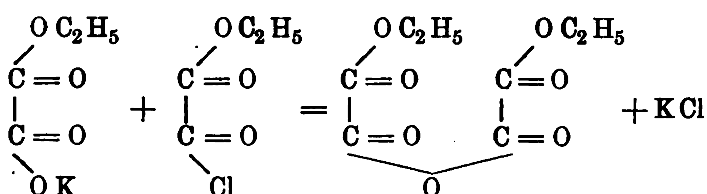
waarbij dan een anhydride ontstaat van den zuren ester van oxaalzuur en van azijnzuur, een gemengd esteranhydride dus.

Bouveault (l. c.) ging ter bereiding van het hier aangegeven esteranhydride juist omgekeerd te werk. Hij ging uit van een lichaam, dat ester en chloride was, en bracht daarbij natriumacetaat



Hij deed genoemde proef om uit te maken of gemengde anhydriden, en dus ook gemengde esteranhydriden kunnen bestaan. Onder de omstandigheden, waaronder hij heeft gewerkt, heeft hij het bedoelde lichaam niet gevonden, doch de daaruit mogelijkerwijze ontstane eenvoudige anhydriden.

Daar het mij evenwel te doen was om de esteranhydriden te verkrijgen, die tot de eenvoudige anhydriden gerekend moeten worden, en wel allereerst op zoodanige wijze, dat van tusschenverbindingen geen sprake kan zijn geweest, ging ik b.v. voor het oxaalzuurderivaat uit van het esterzout van oxaalzuur en liet daarop het esterchloride van dat zuur werken. De reactie, die werd verwacht, laat zich dan voorstellen door de vergelijking:



Zooals hier ook in de vergelijking is aangegeven, en uit alle andere formules zal blijken, werden altijd esters met dezelfde alkylgroep, nl. de aethylgroep, gebruikt, om van verschillende zuren derivaten te verkrijgen, die, wat hunne physische constanten betreft, volkomen vergelijkbaar zouden zijn.

Daar, zooals we uit het volgende zullen zien, het esterchloride dikwijls uit het esterzout werd bereid, en in elk geval altijd daaruit kan verkregen worden, werd reeds spoedig ingezien, dat veel sneller het gewenschte resultaat kon worden bereikt als het, uit het esterzout gevormde, esterchloride niet werd afgezonderd, doch in de vloeistof, waarin het ontstond, met overmaat zout

in aanraking bleef, eene vereenvoudiging dus, die op analoge wijze reeds voor gewone anhydriden werd aanwend door GERHARDT (l. c.) en in dezelfde mededeeling beschreven als de bereiding der zuurchloriden. Toen op deze wijze zeer gunstige resultaten werden verkregen, werd deze weg ook verder steeds gevolgd.

Dat gedurende het onderzoek is gebleken, dat de esteranhydriden bereid kunnen worden op eene wijze, veel gemakkelijker dan die, waarop ze 't eerst werden verkregen, dat vele malen voorzorgsmaatregelen werden genomen, die later bleken niet noodig te zijn geweest, mag m. i. niet worden aangemerkt als vermindering der waarde van dit proefschrift, hoewel het voor den bewerker geene prettige gedachte is, meer moeite te hebben aangewend dan later bleek noodzakelijk te zijn.

Hoewel het niet direkt met het onderwerp van dit proefschrift samenhangt, lijkt het me wenschelijk, zooals professor FRANCHIMONT zijne leerlingen reeds dikwijls deed, speciaal in zijne voordrachten, waarvan in het begin dezer inleiding sprake was, en die de aanleiding van de hier volgende onderzoekingen zijn geweest, er eens op te wijzen, dat van vele derivaten der tweebasische zuren in het algemeen zeer weinig bekend is, en dit geldt niet alleen van meer gecompliceerde zuren, doch ook van de meest eenvoudige als het oxaalzuur enz. Om maar iets te noemen, het is zeker opmerkelijk,

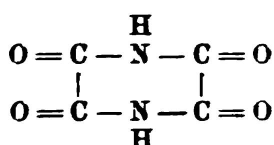
dat van het oxaalzuur geen anhydride bekend is. Wel acht ik het zeer waarschijnlijk, dat anhydridevorming van oxaalzuur binnen in het molecuul niet mogelijk is, zonder dat het ontstane lichaam uiteenvalt, doch daartegenover staat, dat het anhydride van oxaalzuur, ontstaan uit twee moleculen van het watervrije zuur, die samen twee moleculen water verloren hebben, volgens mijne opvatting bestaanbaar moet zijn.

Verder wordt aan het door Ost en Mente [1]) bereide imide van oxaalzuur eene formule gegeven, die er op wijst, dat het oxaminezuur waarvan zij uitgingen, intramoleculair één molecuul water moet hebben verloren. Bewijzen, die dat voldoende staven, zijn m. i. door hen niet geleverd. Wenschelijk ware eene molecuulgewichtsbepaling. Want evenmin als mij anhydridevorming van oxaalzuur binnen in het molecuul waarschijnlijk voorkomt, evenmin is dat voor mij het geval met de vorming van het inwendige imide, zooals ik het door Ost en Mente verkregen lichaam, wanneer de door hen eraan gegeven formule juist is, meen te mogen noemen. Waarschijnlijk moet de empirische formule verdubbeld worden. In vele opzichten met genoegen las ik dan ook tijdens het schrijven van dit proefschrift eene publicatie van Alfred Theophilus de Mouilpied en Alexander Rule in de

---

1) Ber. **19**, pg. 3229 (1886).

Februari-aflevering van dit jaar van het Journ. of the Chem. Soc. [1]) over het tetraketopiperazine, zooals door hen genoemd wordt het lichaam van de formule



dus dat, waarvan de empirische formule het dubbele is van het imide van Ost en Mente, en wat zij verkregen door uit den oxaminezuren aethylester (oxamaethaan) alkohol te laten vormen en weg te nemen onder den invloed van natriumalkoholaat in benzolische oplossing, of nog beter zonder dat oplosmiddel. Hoewel de elementairanalyse, door hen gepubliceerd, ten eenenmale onvoldoende mag genoemd worden (H. gev. 2.52°/$_0$ ber. 1.40°/$_0$) gelooven zij toch het genoemde lichaam te hebben; zij schrijven deze afwijking toe aan het feit, dat het hun alleen gelukt is de stof uit watervrij azijnzuur om te kristalliseeren. Of zij daartoe ook ammoniak-houdend water geprobeerd hebben, zooals Ost en Mente hebben gedaan, wordt door hen, jammer genoeg, niet opgegeven. Het lijkt mij niet onmogelijk, dat hier destillatie of sublimatie in een zeer hoog vacuum met succes aangewend zou kunnen worden om het lichaam in zuiveren toestand te verkrijgen, vooral omdat ik uit

[1]) Journ. Chem. Soc. **91**, pg. 176 (1907).

de genoemde publicatie meen te mogen opmaken, dat het tot 250° verhit kan worden zonder eene ontleding te ondergaan. De schrijvers baseeren hunne onderstelling, dat het lichaam de dubbele empirische formule van het imide van het oxaalzuur moet hebben hierop, dat zij hebben verkregen eene natriumverbinding, die op te vatten is als de mononatriumverbinding van zulk een lichaam, en een monohydrazon dat, vreemd genoeg, gezegd wordt geel gekleurd te zijn. Ook in verband met deze onderzoekingen lijkt mij twijfel aan het bestaan van het imide van oxaalzuur gerechtvaardigd. De Mouilpied en Rule geven op, dat in hun laboratorium het onderzoek van Ost en Mente is nagedaan, doch dat daarbij niet de resultaten zijn verkregen, door de laatsten opgegeven. Hieruit mag m. i. niet het besluit worden getrokken, dat Ost en Mente niet een lichaam in handen hebben gehad met de door hen vermelde eigenschappen. Daar zij geen smeltpunt opgeven, en de door de Mouilpied en Rule verkregen stof niet blijkt te smelten beneden 250°, zie ik hierin eene aanwijzing dat in beide gevallen van hetzelfde lichaam sprake is.

Ook het door Fauconnier [1]) beschreven oxalylchloride, dat hij aangeeft verkregen te hebben uit oxaalester en phosphorpentachloride, verdient zeker nog een nader

---

[1]) Compt. Rend. **114** pg. 122 (1892).

onderzoek; ja, de reactie tusschen die beide stoffen is in 't algemeen waard beter bestudeerd te worden. Het chloride kan zeker van belang zijn voor de bereiding van het anhydride van oxaalzuur, n.l. het uit twee moleculen oxaalzuur opgebouwde, doch dient dan in de eerste plaats in zuiveren toestand te zijn verkregen.

En of de groote rij van zure zouten van het oxaalzuur inderdaad zure zouten zijn, of het geene verbindingen zijn van een molecuul van het neutrale zout en een molecuul van het zuur, is voor mij ook nog eene niet opgeloste kwestie.

Van echte gemengde zouten (met twee verschillende metalen in het molecuul) is nog zeer weinig bekend, daar zij, althans in waterige oplossing, in twee verschillende zouten omgezet schijnen te worden.

Zoo zien we dus, dat bij de anhydriden, chloriden, amiden en zouten van het oxaalzuur nog veel niet is opgehelderd, en wat van het oxaalzuur geldt, is ook in meerdere of mindere mate op andere tweebasische zuren van toepassing. Ik meen dus niet te veel gezegd te hebben, als ik beweer, dat tweebasische zuren en hunne derivaten nog niet voldoende onderzocht zijn.

HOOFDSTUK I.

Vormings- en bereidingswijzen van zouten der zure aethylesters van oxaalzuur, malonzuur, barnsteenzuur en glutaarzuur, die als uitgangspunt voor de bereiding der esteranhydriden hebben gediend.

A. Van oxaalzuur.

Zooals reeds in de inleiding werd medegedeeld, ging ik bij de bereiding van esteranhydriden steeds uit van de correspondeerende esterzouten, en van het oxaalzuurderivaat werd altijd het kaliumzout bereid. Dat ik hiertoe kwam is begrijpelijk, als men weet, dat in de litteratuur alleen van dit zout gesproken wordt. Voor 't eerst werd het bereid door MITSCHERLICH [1]), die 't volgens het „Handbuch" van BEILSTEIN verkreeg uit diaethyloxalaat met één molecuul in absoluten alkohol opgelost K O H. (In de aldaar opgegeven litteratuur [1]) vond ik alleen de analyse van het zout.) Daar hierbij volgens de mededeeling van CLAISEN [2]) steeds neutraal kaliumoxalaat als bijproduct ontstaat, lokte mij direct meer aan

---

[1]) Pogg. Ann. **33**, pg. 332, (1834).
[2]) Ber. **24**, pg. 127, (1891).

de door CLAISEN (l. c.) aangegeven methode, waarbij dit in het geheel niet gebeurt. Deze methode, volgens opgave uitgevoerd door Dr. ZEDEL, heeft mij in alle opzichten uitstekend voldaan, zoodat ik geen behoefte gevoeld heb naar eene andere bereidingswijze te zoeken. Ze bestaat daarin, dat oxaalester, samengebracht met eene moleculaire hoeveelheid kaliumacetaat, dit laatste in zijn gewicht water opgelost, wordt verwarmd op een waterbad onder schudden. Spoedig ziet men een der beide lagen verminderen, na ongeveer een half uur is deze geheel verdwenen, en als men na afkoeling alkohol toevoegt, slaat het aethylkaliumoxalaat, dat in alkohol weinig oplosbaar is, in de karakteristieke schubvormige blaadjes neer. Als het afgefiltreerde product met alkohol wordt gewasschen en eenigen tijd in vacuo boven ongebluschte kalk wordt geplaatst, verliest het ook spoedig den reuk naar azijnzuur. Door het evenwel nogmaals in water op te lossen en met alkohol te praecipiteeren is de reuk van azijnzuur zeer snel te verwijderen.

0.3010 gr. v. h. zout gaven 0.1672 gr. K_2SO_4.
Gev. K. 24.9 %
Ber. K. 25.0 %

Deze bereidingswijze kan in verband gebracht worden met de proeven van ANSCHÜTZ [1]), waarmede hij aan-

[1]) Ann. 254, pg. 9 (1889).

toont, dat de zure esters van oxaalzuur met kaliumacetaat, beide stoffen in alkoholische oplossing, een neerslag geven van aethylkaliumoxalaat. Of hieruit zonder meer het besluit mag worden getrokken, dat azijnzuur een zwakker zuur is dan een zure ester van oxaalzuur, zooals ANSCHÜTZ doet, meen ik, in verband met de geringe oplosbaarheid der kaliumzouten van deze zuren in alkohol, te moeten betwijfelen, hoewel ik gaarne wil toegeven, dat ze sterker zuur zijn dan azijnzuur. De door ANSCHÜTZ aangegeven methode ter bereiding van het aethylkaliumoxalaat heb ik nagedaan, en zelfs eene grootere opbrengst verkregen dan hij: nl. 1 gr. esterzout uit 1 gr. van den zuren ester, terwijl ANSCHÜTZ 0.9 gr. van het zout uit 1 gr. ester verkrijgt.

0.3652 gr. v. h. zout gaven 0.2038 K_2SO_4.
Gev. K. 25.0 %

Dat deze methode echter niet de meest aangewezene is om het esterzout te bereiden, zal ieder toegeven die haar uitvoert naast die van CLAISEN. Ik volgde dus steeds de laatste.

B. Van malonzuur.

Ter bereiding van het esteranhydride van malonzuur werd, evenals bij die van het oxaalzuurderivaat, het

kaliumesterzout gebruikt. De eerste maal werd dit bereid door VAN 'T HOFF[1]) door gedeeltelijke verzeeping van den diaethylester van het malonzuur door KOH in alkoholische oplossing, waarbij de geheele massa tot een kristalbrij stolt, die met drogen aether uitgewasschen, het genoemde product geeft. FREUND[2]) merkt evenwel op, dat VAN 'T HOFF zich moet hebben vergist bij de bepaling van het aschgehalte, dat het zout moet achterlaten. Dit is niet 37.64 °/₀, zooals VAN 'T HOFF opgeeft, doch 40.6 °/₀. Dat met deze vereischte uitkomst niet overeenkomt het aschgehalte van het door VAN 'T HOFF gemaakte product, moet hieraan worden toegeschreven, dat bij deze bereidingswijze steeds het neutrale kaliummalonaat ook ontstaat, dat niet door hem werd verwijderd. Doch vreemd blijft m. i. dan nog, dat terwijl een te hoog aschgehalte had moeten gevonden worden, VAN 'T HOFF dit te laag vindt. FREUND (l. c.) geeft dan ook eene betere methode aan de hand, en deze heb ik steeds gevolgd. Ze is eenvoudig en geeft uitstekende resultaten. Daartoe worden 25 gr. van den aethylester van malonzuur opgelost in 100 c. c. absoluten alkohol en hierbij laat men onder schudden langzaam eene oplossing van 8.7 gr. KOH in 100 cc. absoluten alkohol toedruppelen. Ver-

---

1) Ber. 7. pg. 1572 (1874).
2) Ber. 17. pg. 780 (1884).

rassend is de snelle verzeeping, die op deze wijze plaats heeft. Elke druppel KOH oplossing geeft direct een neerslag van het aethylkaliummalonaat, dat in den beginne wel is waar weer verdwijnt, doch spoedig niet meer in oplossing is te brengen. Is alle KO H toegevoegd, dan is een kristalbrij ontstaan. Laat men dezen zoolang staan, tot de alkalische reactie is verdwenen, kookt den alkohol, waarbij het aethylkaliummalonaat in oplossing gaat en filtreert warm van het niet oplosbare dikaliummalonaat af, dan kristalliseert het esterzout in groote platte schubben, die sterk aan het correspondeerende oxaalzuurderivaat herinneren. De moederloog, die eenigszins bruin gekleurd is, geeft bij indamping eene nieuwe kristallisatie van het gewenschte zout; het werd daarna uit absoluten alkohol omgekristalliseerd. Van het door mij aldus bereide zout gaven

0.2664 gr. 0.1364 gr. K_2SO_4.
Gev. K 22.95 %.
Ber. K 22.94 %.

Door Massol [1]) werd hetzelfde zout verkregen door neutralisatie van den zuren aethylester van malonzuur met KO H, terwijl niet lang geleden Marguery [2]) het ook volgens de methode van Freund schijnt gemaakt te hebben. Hij vergist zich echter, tenzij het eene

1) Compt. Rend. **112**, pg. 734 (1891).
2) Bull. **33**, pg. 541 (1905).

drukfout is in de hoeveelheid alkohol, die hij zegt, dat FREUND gebruikt heeft, want hij geeft eene tweemaal grootere hoeveelheid op. Of hij het werkelijk met die hoeveelheden gemaakt heeft, en of daarop zijne opmerking slaat, dat bij alkylmalonzuurderivaten deze hoeveelheid te groot is, is niet duidelijk.

Opmerkelijk is het verschil in een paar eigenschappen tusschen het aethylkaliumoxalaat en het malonaat. Terwijl het oxalaat bij gewonen vochtigheidstoestand der lucht geen water daaruit tot zich trekt, is een minder dan gewonen vochtigheidstoestand der lucht noodig om het malonaat daarin droog te kunnen houden, en terwijl het oxalaat in absoluten alkohol weinig oplosbaar is, is het malonaat daarin zoo goed oplosbaar, althans bij verwarming, dat 25 gr. van het zout zich uit 200 c. c. alkohol zeer goed laten omkristalliseeren. We zien dus, dat door intrede van de CH_2 groep de hygroscopiciteit is toegenomen. Hoewel we niet geheel vergelijkbare objecten hebben, daar we van oxaalzuur en malonzuur het aethylkaliumzout, van barnsteenzuur en glutaarzuur het aethylnatriumzout hebben bereid, is toch opmerkelijk de sterke mate, waarin de natriumzouten der zure esters van barnsteenzuur en glutaarzuur vocht aantrekken.

C. Van barnsteenzuur.

Terwijl van het oxaalzuur en van het malonzuur steeds het aethylkaliumzout werd gebruikt, bereidde ik voor mijne proeven met het barnsteenzuur steeds het aethylnatriumzout. HEINTZ[1]) verkreeg het 't eerst uit den met barnsteenzuuranhydride en alkohol bereiden zuren aethylester van barnsteenzuur door neutralisatie met NaOH. Op analoge wijze werden andere zouten verkregen. Later werd het correspondeerende kaliumzout door BROWN en WALKER[2]) en door VON MILLER, HOFER en REINDEL[3]) bereid door verzeeping van den neutralen aethylester in alkohol met alkoholische kali. Doch zij geven op steeds nog 20 °/₀ van het neutrale kaliumsuccinaat te verkrijgen. Toen ik daarop dan las de mededeeling van BLAISE[4]), die opgeeft bij de bereiding van het aethylnatriumsuccinaat steeds weinig, soms zeer weinig van het neutrale natriumsuccinaat te krijgen, heb ik de door hem aangegeven methode gevolgd. Ze bestaat daarin, dat 50 gr. zuiver, goed fijn gewreven barnsteenzuuranhydride samengebracht werden met 500 c.c. absoluten alkohol, waarin het slechts ten deele oplost,

---

1) Jahresbericht 1859, pg. 380.
2) Ann. **261**, pg. 107 (1891) en Ann. **274**, pg. 41 (1893).
3) Ber. **28**, pg. 2431 (1895).
4) Bull. [**3**.] **21**, pg. 643 (1899).

hetgeen echter voor de reactie niet van nadeel is. Daarbij laat men uit een scheitrechter, onder afkoeling in ijs en schudden, langzaam toedruppelen eene oplossing, verkregen door 11.5 gr. natrium te brengen in 250 c. c. absoluten alkohol. Gedurende de reactie ontstaat eene kleinere of grootere hoeveelheid van een volumineus neerslag, dat, afgefiltreerd, met alkohol gewasschen, en gedroogd, bleek een Na gehalte te bezitten, grooter dan aethylnatriumsuccinaat. Daar ik te weinig vond voor het neutrale natriumsuccinaat, veronderstel ik, dat het zout van den zuren ester niet voldoende weggewasschen was. Met Blaise houd ik dus het neerslag voor het neutrale zout van barnsteenzuur. Deze onderzoeker geeft op, dat de hoeveelheid daarvan zeer klein is als de bewerking goed is gedaan. Dat de vorming van grootere hoeveelheden neutraal zout evenwel voorkomen kan worden door goede koeling en menging, stemt niet met mijne ervaringen in deze. Dikwijls ontstond ook bij mij, als ik werkte onder zoo goed als dezelfde omstandigheden, nu eens meer, dan weer minder daarvan. Dat de sporen water, die in den absoluten alkohol aanwezig zijn, daarvan de oorzaak zouden zijn, lijkt mij onwaarschijnlijk, daar ik éénmaal de proef met extra drogen aethylalkohol heb gedaan, en evenveel neutraal zout verkreeg als gemiddeld bij gebruik van gewonen absoluten alkohol, en wel ongeveer 4 %

van het aethylnatriumsuccinaat. Het natriumsuccinaat wordt afgefiltreerd, en uit de heldere alkoholische oplossing kan het esterzout op twee wijzen gewonnen worden, en wel in de eerste plaats door praecipitatie met het dubbel volumen aether. Deze methode heeft evenwel dit nadeel, dat het zout dan neerslaat in den vorm van eene geleiachtige massa, die zich moeielijk laat filtreeren; ze geeft ten slotte een zeer zuiver product. Iets omslachtiger, doch sneller tot het doel, komt men, als men de alkoholische oplossing tot droog verdampt en de laatste deelen alkohol in vacuo verwijdert; de sneeuwwitte massa, die achterblijft, wordt, om ze van den neutralen barnsteenzuren ester, die er volgens BLAISE (l. c.) nog in kleine hoeveelheid in aanwezig is, te bevrijden, in zoo weinig mogelijk water opgelost, met aether een paar maal geëxtraheerd, en dan in vacuo drooggedampt. Het zoo verkregen zout was volkomen zuiver.

0.2852 gr. van het zout gaven 0.1204 gr. $Na_2 SO_4$.
Gev. Na 13.67 %
Ber. Na 13.69 %

Het zout is in zeer kleine naalden gekristalliseerd, wit, sterk in absoluten alkohol oplosbaar en zeer hygroscopisch. Alleen in een zeer droge atmospheer bleef het onveranderd.

In verband hiermede werd bij het aethylkaliummalo-

naat iets gezegd aangaande de verandering der hygroscopiciteit door invoering van een CH_2 groep.

Bij eene bereiding, waar betrekkelijk veel van het neutrale zout was ontstaan, heb ik getracht den neutralen ester aan te toonen. Daartoe heb ik den aether, waarmede de waterige oplossing van het esterzout vier maal was geëxtraheerd, met $Na_2 SO_4$ gedroogd en daarna afgedestilleerd. Achter bleef slechts eene zeer kleine hoeveelheid, ongeveer twee druppels, van eene olieachtige vloeistof, die geen zuiver diaethylsuccinaat kan zijn geweest, doch die, als ze voor het grootste gedeelte uit dit lichaam bestond, veel geringer was dan volgens de verklaring van Blaise voor het ontstaan van het neutrale zout en den neutralen ester moest zijn verkregen, daar ik ongeveer $3^1/_2$ gr. neutraal zout had afgefiltreerd en dus ook ongeveer hetzelfde gewicht neutralen ester had verwacht. Ik twijfel dientengevolge aan de vorming van dit lichaam door omzetting van het aethylnatriumsuccinaat en acht het mogelijk, dat het neutrale zout uit het esterzout door inwerking van natriumalkoholaat is ontstaan.

D. Van glutaarzuur.

Van dit zuur bereidde ik het aethylnatriumderivaat. Mij was geene vormingswijze van dit zout bekend bij

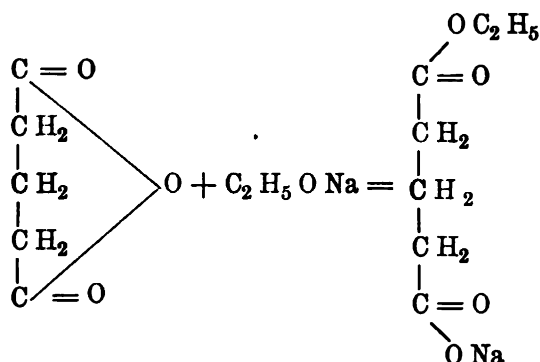
de bewerking van dit proefschrift. Door mijne ondervinding, opgedaan bij het correspondeerende barnsteenzure zout, hoopte ik snel en zeker tot mijn doel te geraken door denzelfden weg te volgen als daar werd toegepast. Dus werden 2.28 gr. (0.02 gr. mol.) glutaarzuuranhydride samengebracht in een kolfje met 25 cc. absoluten alkohol, waarin het slechts ten deele oplost. Daarbij werd onder schudden en afkoelen in ijswater door een druppeltrechter toegevoegd eene oplossing, verkregen door 0.46 gr. natrium (0.02 gr. mol.) in 10 c.c. absoluten alkohol te brengen. Hierbij verdween het glutaarzuuranhydride sneller dan het barnsteenzuuranhydride bij de bereiding van het overeenkomstige barnsteenzure zout. Er bleef evenwel eene kleine hoeveelheid van een fijn wit neerslag, dat ik naar analogie van hetgeen in de voorafgaande gevallen is geconstateerd, voor neutraal natriumglutaraat heb gehouden.

Nadat de vloeistof neutraal was geworden, werd het neerslag afgefiltreerd, onder afsluiting van waterdamp der atmospheer, en bij het filtraat het drievoudig volumen drogen aether gevoegd. Ook hier sloeg het esterzout geleiachtig neer; het werd afgefiltreerd, met aether gewasschen, en eenigen tijd in vacuo geplaatst. De opbrengst bedroeg 3.1 gr., terwijl theoretisch 3.6 gr. gevormd hadden kunnen worden.

0.3015 gr. gaven 0.1153 gr. Na_2SO_4
0.3004 gr. „ 0.1149 gr. „
Gev. Na 12.4 %.
12.4 %.
Ber. Na 12.6 %.

Bij eene latere bereiding in het groot werd de afgefiltreerde alkoholische oplossing van het esterzout niet met aether gepraecipiteerd, doch drooggedampt onder afsluiting van vocht; daarna werd het residu in weinig water opgenomen en met aether een paar maal geëxtraheerd. Vervolgens werd in vacuo op een waterbad het water verdampt. Deze wijze van bereiden gaf even goede resultaten, ging vlugger, vereischte geen groote hoeveelheid aether en gaf een in fijne blaadjes gekristalliseerd product.

De reactie, die hierbij plaats heeft, kan worden voorgesteld als eene opname van natriumalkoholaat door het anhydride van glutaarzuur.



In verband met de resultaten bij het analoge barnsteen-

zuurderivaat gevonden, meen ik de vorming van het neutrale natriumglutaraat aan de werking van natriumalkoholaat op aethylnatriumglutaraat te moeten toeschrijven.

Het esterzout is wit, zeer oplosbaar in alkohol en zeer hygroscopisch.

HOOFDSTUK II.

Bereidingswijzen van het barnsteenzuuranhydride en van het glutaarzuuranhydride.

A. Van barnsteenzuur.

Zooals uit het voorgaande is gebleken, werd voor de bereiding van het aethylnatriumsuccinaat barnsteenzuuranhydride gebruikt. Voor de bereiding hiervan uit barnsteenzuur zijn door mij verschillende methoden aangewend, en wel eerst: verhitting van barnsteenzuur in een drogen luchtstroom, later: verhitting met phosphorpentoxyde. Deze beide methoden leverden mij echter steeds eene zeer slechte opbrengst van het anhydride, terwijl soms voor een vrij groot deel dieper gaande ontledingsproducten ontstonden onder donkerkleuring der massa. Iets beter werd de opbrengst, toen het barnsteenzuur met P_2O_5 bij een druk van 15 mm. werd verwarmd, en het anhydride onder die omstandigheden werd afgedestilleerd. Toen verkreeg ik ongeveer 15 % der theoretische hoeveelheid. Doch daar deze wijze van bereiden mij niet voldoende was, werd overgegaan

tot de methode, door ANSCHÜTZ[1]) aangegeven, en door BLAISE[2]) aanbevolen, welke bestaat in de werking van acetylchloride op het vrije zuur. Daarbij wordt eerst aangenomen de vorming van het gemengde anhydride van barnsteenzuur en azijnzuur, dat zich dan splitst in de beide eenvoudige anhydriden van die twee zuren. Hoe in verband hiermede de door ANSCHÜTZ[3]) aangegeven vormingswijze uit barnsteenzuur en azijnzuur-anhydride moet worden verklaard, lijkt mij eenigszins twijfelachtig. Het gaat toch niet aan om aan te nemen, dat hieruit eerst een gemengd anhydride zou ontstaan, doch dan komt men tot de conclusie, dat het azijnzuur-anhydride eenvoudig wateronttrekkend werkt, terwijl het acetylchloride, dat toch ook een anhydride is, eene dubbele ontleding met het barnsteenzuur zou aangaan.

De uitvoering der bereiding van het anhydride van barnsteenzuur bestaat nu hierin, dat het barnsteenzuur met het dubbele gewicht acetylchloride in een kolfje met opgeslepen stijgbuis, van koeler en chloorcalciumbuisje voorzien, in een luchtbad langzaam wordt verwarmd. Onder zoutzuurgasontwikkeling, die bij ongeveer 40° begint, gaat het barnsteenzuur in zijn anhydride over, dat in het ontstane mengsel van acetylchloride en azijnzuur-

---

[1]) Ann. **226**, pg. 8 (1884).
[2]) Bull. [3] **21**, pg. 643 (1899).
[3]) Ber. **10**, pg. 1883 (1877).

anhydride oplosbaar is. Na ongeveer 2 uur, als de temperatuur van het luchtbad op 80° is gebracht, is de ontwikkeling van chloorwaterstof afgeloopen. Bij bekoeling kristalliseert het barnsteenzuuranhydride in mooie naalden uit. Deze worden afgezogen, afgeperst, boven ongebluschte kalk in vacuo geplaatst, en zijn na een paar dagen geschikt om in het natriumesterzout te worden omgezet. Het smeltpunt van het aldus verkregen anhydride is 118—119°. Bij enkele bereidingen werd minder acetylchloride, dan boven werd opgegeven, gebruikt, en wel iets meer dan twee moleculen op een molecuul barnsteenzuur. Dit had het voordeel, dat dan direct meer van het anhydride uitkristalliseerde, en wel 95 °/₀ der berekende hoeveelheid, terwijl uit de moederloog maar zeer weinig gewonnen kon worden. Zoo blijkt dus deze methode eene nagenoeg quantitatieve opbrengst te leveren, en zeer snel te kunnen worden uitgevoerd.

Bij omkristalliseeren uit tetrachloorkoolstof kwam het smeltpunt tot 119°. Het anhydride, eenige dagen aan de lucht liggende, behoudt zijn zelfde smeltpunt; het gaat dus aan de lucht niet in barnsteenzuur over.

B. Van glutaarzuur.

Dit werd het eerst verkregen door MARKOWNIKOW[1]) uit het zilverzout van glutaarzuur met acetylchloride, en door verhitting van het glutaarzuur. Door VOERMAN[2]) werd het bereid door 1 mol. van het zuur met 1 mol.-phosphorpentachloride tot ± 110° te verwarmen, en zoodra geen phosphoroxychloride meer overging, nog een molecuul glutaarzuur toe te voegen en te verwarmen tot 110—115°, tot geen chloorwaterstofgasontwikkeling meer plaats had; dan wordt het anhydride in vacuo afgedestilleerd. Waarvoor hierbij het tweede molecuul glutaarzuur diende, is mij niet duidelijk.

In verband met de gunstige resultaten, verkregen bij het barnsteenzuur met acetylchloride, heb ik ook op het glutaarzuur deze methode toegepast. Glutaarzuur (van KAHLBAUM) werd op de boven beschreven wijze met het dubbel gewicht nauwkeurig uitgefractionneerd acetylchloride verwarmd. Bij 40° begon ook hier de ontwikkeling van chloorwaterstof, en spoedig was het zuur als anhydride in oplossing gegaan. Bij bekoeling tot de gewone temperatuur kristalliseerde het anhydride evenwel niet uit. Om het uit de vloeistof af te scheiden, heb ik éénmaal met drogen aether een deel van het anhydride

1) Journ. des russ. chem. Gesellsch. 9 pg. 1883 (1877).
2) Proefschrift 1903.

gepraecipiteerd, en uit de moederloog de rest verkregen door aether, acetylchloride en ten slotte azijnzuuranhydride in vacuo af te destilleeren. Bij eene latere bereiding werd direct de verkregen vloeistof (dus zonder toevoeging van aether) aan eene destillatie in vacuo (15 mm.) onderworpen, zoodat het anhydride achterbleef. Dit werd uit drogen aether, waarin het bij kookhitte goed, bij 15° weinig oplosbaar is, omgekristalliseerd. Ook kan eene zuivering door destillatie in vacuo worden aanbevolen. Uit aether kristalliseert het in lange naalden. Smeltpunt 56—57°. Deze bereidingswijze van het anhydride schijnt mij de voorkeur te verdienen boven de vroeger toegepaste methoden.

HOOFDSTUK III.

Bereiding van het esterchloride van oxaalzuur en van barnsteenzuur.

A. Van oxaalzuur.

Voor de bereiding van aethyloxalylchloride, het lichaam, dat in het „Handbuch" van BEILSTEIN onder den naam van chlooraethanaalzuur voorkomt bij de gechloorde aldehydezuren, heb ik een paar methoden gevolgd, die zich aansluiten aan de vormingswijzen, die van het lichaam bekend waren. Het werd nl. 't eerst verkregen door HENRY [1]) bij de werking van phosphoroxychloride op het kaliumzout van aethyloxaalzuur, waarbij hij het zout in eene retort overgoot met 't chloride, eene volgorde van bijeenvoegen, die, zooals het volgende zal leeren, niet de meest gewenschte is. Zooals mijne ondervinding mij heeft geleerd, is dit eene ongeschikte methode, omdat de scheiding tusschen aethyloxalylchloride en phosphoroxychloride eene zeer lastige is, vooral als men een geheel phosphorvrij product wenscht, wat bij mij het geval was. Dat HENRY

---

[1]) Ber. 4 pg. 599 (1871).

dus na eenmaal rectificeeren een zuiver product heeft verkregen, schijnt mij toe op eene vergissing te berusten. Het zal nog wel met $OPCl_3$ zwak verontreinigd zijn geweest. Doch de opgave van het kookpunt door HENRY lijkt me in verband hiermede niet te verklaren. Ik vond steeds als kookpunt voor het zuivere lichaam 135° en bij aanwezigheid van $OPCl_3$ was dit lager, terwijl HENRY als kookpunt 140° aangeeft.

Eene methode, die ik een paar malen heb toegepast, en waarop even door HENRY (l. c.) is gewezen, is de werking van PCl_5 op het natriumzout van aethyloxaalzuur, in moleculaire verhouding.

Daarbij is mij ook gebleken, dat het wel degelijk verschillend is of men het zout bij het chloride, dan wel het chloride bij het zout voegt. In het laatste geval verloopt de reactie veel ongunstiger, en krijgt men samen geen grootendeels vloeibare massa, zelfs niet als na samenbrenging verwarming op een waterbad plaats heeft. Het zout werd dus verder steeds bij het chloride gevoegd. Nadat de reactie was afgeloopen, werd droog benzol toegevoegd, gefiltreerd onder afsluiting van vocht, om het ontstane kaliumchloride te verwijderen, en het filtraat aan eene gefractionneerde destillatie onderworpen. Op deze wijze werd eene bij 135° kokende fractie verkregen, doch evenwel eerst na lang fractionneeren. Ten slotte was het toch mogelijk een phosphor-

vrij product op te vangen met een goed chloorgehalte.

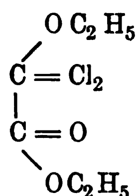
Ook heb ik hetzelfde chloride gevormd uit den zuren oxaalzuren ester met PCl_5; bij de gewone temperatuur reeds had eene zeer heftige werking plaats; door fractionneeren, dat ook hier weer slechts langzaam scheiding tusschen $OPCl_3$ en het aethyloxalylchloride teweegbrengt, werd het laatste lichaam met goed kookpunt verkregen. Voor het spec. gew. vond ik met een pyknometer 1.226 bij 14°, terwijl ANSCHÜTZ [1]) opgeeft 1.222 bij 20°, beide grootheden berekend ten opzichte van water van 4°. HENRY geeft op 1.216 bij 16°. Dat deze vormingswijze zich niet voor bereidingswijze leent, is toe te schrijven aan de moeite, die de bereiding van den zuren oxaalzuren ester met zich brengt. Ditzelfde bezwaar geldt voor de vormingswijze, door OTTO DIELS en PAUL NAWIASKY [2]) toegepast, die het lichaam verkregen uit den genoemden zuren ester met thionylchloride.

De grootste hoeveelheid van het chloride verkreeg ik echter uit den oxaalzuren diaethylester door inwerking van phosphorpentachloride, welke methode 't eerst door V. v. RICHTER [3]) werd toegepast, evenwel zonder eerst het later door ANSCHÜTZ [4]) ontdekte tusschen-

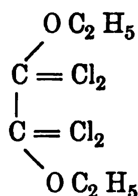
1) Ann. **254** pg. 27 (1889).
2) Ber. **37** pg. 3678 (1905).
3) Ber. **10** pg. 2229 (1877).
4) Ber. **19** pg. 2159 (1886).

product af te zonderen. Dientengevolge moest weer eene scheiding verkregen worden van het te bereiden chloride en het phosphoroxychloride. Dat dit v. RICHTER niet goed is gelukt, meen ik te mogen opmaken uit zijne opgave van het kookpunt, dat 4° te laag is.

Bij de werking van PCl_5 op diaethyloxalaat hebben eenige reacties naast elkander plaats. Als de beide stoffen in moleculaire verhouding zijn samengebracht, ontstaat bij eene temperatuur van 130° voornamelijk de „dichloorglykolzure diaethylaether", het lichaam van de formule



en phosphoroxychloride, doch volgens mijne onderzoekingen verloopt de reactie niet geheel aldus, want steeds vond ik nog onveranderden oxaalester. Mogelijk is het, dat een deel van het PCl_5 op dezelfde wijze op de tweede esterfunctie heeft gewerkt en dus een tetrachloorverbinding van de formule:

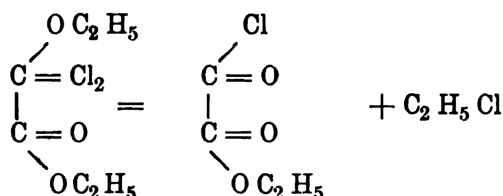


heeft gevormd. Het is mij evenwel niet gelukt dit lichaam

uit het mengsel te verkrijgen. Daar de hoofdeigenschap van de genoemde dichloorverbinding is afsplitsbaarheid van C_2H_5Cl, is het mogelijk, dat op het dan ontstane aethyloxalylchloride het PCl_5 heeft gewerkt onder vorming van den aethylester van het trichloorazijnzuur. Dit lichaam ontstaat zooals v. RICHTER (l. c.) aangeeft, en waarvan ik mij ook door eene proef heb overtuigd, in vrij groote hoeveelheid, als men oxaalester met twee moleculen phosphorpentachloride behandelt.

ANSCHÜTZ heeft het zuivere esterchloride verkregen, door eerst den dichloorglykolzuren diaethylaether in zuiveren toestand uit het mengsel te fractionneeren, wat buitengewoon lastig is, omdat de kookpunten van den niet aangegrepen oxaalester (kookpunt 186°) en van de dichloorverbinding (kookpunt ± 90° bij 15 m.m.) bijna samenvallen. Worden ze beide in vacuo (15 m.m.) gedestilleerd, dan kookt de dichloorverbinding slechts enkele graden hooger dan de oxaalester.

De beschrijving van de door ANSCHÜTZ aangegeven methode ter ontleding van de dichloorverbinding in aethyloxalylchloride en aethylchloride



is niet in orde. Hij geeft op, dat de ontleding plaats heeft als men 3 uur aan een opstijgenden koeler kookt en zegt, dat dan de ontleding volledig is. Doch doet men de proef, dan ziet men het kookpunt dalen van 190° tot 160°, waarbij een mengsel der dichloorverbinding en aethyloxalylchloride is ontstaan, maar dan gaat de ontleding niet verder. Beneden 160° gaat dus de ontleding niet of slechts zeer langzaam door. Het is dan noodig het ontstane esterchloride er uit te fractionneeren, en de rest weer te koken. De beste methode der ontleding was: de dichloorverbinding eenige malen over te destilleeren uit een kolfje met niet te laag aangezette afvoerbuis.

Het zoo verkregen esterchloride was zuiver.

Gevonden S.G. $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ 1.2226

ANSCHÜTZ geeft op: 1.2224

0.2542 gr gaven 0.2667 gr $AgCl$

0.2441 gr gaven 0.2542 gr $AgCl$

0.2186 gr gaven 0.0708 gr H_2O *)

0.2809 gr CO_2

0.2391 gr gaven 0.0805 gr H_2O

0.3081 gr CO_2

*) Het meerendeel der elementairanalysen werd uitgevoerd met den electrischen verbrandingsoven van HERAEUS.

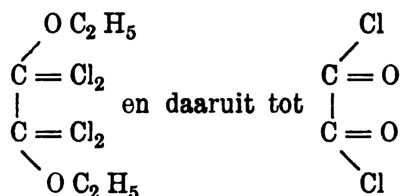
Gev.		Ber.	
Cl	25.9 %	Cl	26.0 %
	25.8 %		
H	3.6 %	H	3.7 %
	3.7 %		
C	35.0 %	C	35.2 %
	35.1 %		

De meest geschikte methode nu, om uit P Cl_5 en oxaalester het esterchloride zuiver te verkrijgen in voldoende opbrengst en betrekkelijk korten tijd, is P Cl_5 en oxaalester in moleculaire hoeveelheden 10 uur in eene kolf met opstijgenden koeler in een luchtbad te verwarmen iets beneden 130°, zoodat zoo weinig mogelijk afsplitsing van C_2H_5Cl plaats heeft, wat ik nooit geheel heb kunnen voorkomen, dan in vacuo het verkregen mengsel te fractionneeren tot het hoogst kokende gedeelte vrij van phosphor is, dit deel eenige malen onder den druk van één atmospheer te destilleeren, waarbij de ontleding van den dichloorglykolzuren aethylester in aethyloxalylchloride en aethylchloride plaats heeft, en de dan verkregen vloeistof aan eene gefractionneerde destillatie te onderwerpen. Na twee of driemaal fractionneeren verkrijgt men het gewenschte lichaam phosphorvrij en met het goede kookpunt. Zoo offert men een klein deel op, om sneller tot een zuiverder product te geraken. PERATONER en STRAZZERI [1]) hebben

[1]) Gaz. Chim. Ital. **21**, pg. 301 (1891).

eene methode aanbevolen, die daar eenigszins op gelijkt. Ook zij maken eerst door destillatie in vacuo een product, vrij van phosphoroxychloride, doch ontleden de daarin aanwezige dichloorverbinding door gedurende drie uur op 160—170° te verwarmen aan een opstijgenden koeler, en dan het aethyloxalylchloride, waarvan ze als kpt 128—132° opgeven, uit te fractionneeren. Zooals ik evenwel reeds meedeelde, is volgens mijne onderzoekingen de koking aan een opstijgenden koeler geen methode om voldoende de splitsing teweeg te brengen.

Op de proeven van Fauconnier [1]), die uit oxaalester en PCl_5 (2 moleculen) getracht heeft het dichloride van oxaalzuur te bereiden, werd in de inleiding reeds gewezen. Zooals, volgens de bovenstaande beschrijving, uit den diaethylester met 1 mol. PCl_5 de dichloorverbinding en het esterchloride werden verkregen, hoopte hij met twee moleculen PCl_5 te geraken tot:



onder afsplitsing van 2 moleculen aethylchloride.

Het lichaam met vier chlooratomen werd echter niet afgezonderd, wat mij in het gegeven geval aanbevelens-

[1]) Compt. Rend. **114**, pg. 122 (1892).

waardig schijnt. Het zal toch waarschijnlijk evengoed bestaanbaar zijn als de correspondeerende dichloorverbinding. Een zuiver lichaam werd niet verkregen.

Ik heb deze proeven ook gedaan, en na lang fractionneeren een product gekregen, dat bij ± 80° overging onder den druk van één atmospheer, dat niet phosphorvrij was, den reuk van chloorkooloxyde had, doch met ammoniak geen ureum gaf. Ik hoop evenwel nog eens in de gelegenheid te zijn deze reactie te herhalen.

B. Van barnsteenzuur.

Dit werd door mij verkregen, zooals het de eerste maal werd bereid door Michaelis en Hermens[1]) nl. uit aethylnatriumsuccinaat en phosphoroxychloride, echter met vermijding van de fout, die zij hebben begaan door het phosphoroxychloride bij het zout te laten druppelen. Ik deed omgekeerd — voegde het zout, dat in een kleine retort was gebracht, welke bewegelijk aan den hals der kolf was bevestigd, in kleine hoeveelheden bij het phosphoroxychloride.

Op deze wijze was het niet noodig bij de toevoeging van elke portie zout de kolf te openen. Op de reactie, die er plaats heeft, als de stoffen in de volgorde samen-

1) Ber. **25** pg. 2747 (1892).

gevoegd worden, zooals MICHAELIS en HERMENS dat deden, kom ik bij de bespreking der resultaten van mijn onderzoek over de esteranhydriden terug. Dat mijne methode beter is, blijkt daaruit, dat zij uit 30 gr. zout 10.8 gr. van het esterchloride verkregen, terwijl ik uit 17.8 gr. verkreeg 14.6 gr. (d. i. meer dan 75% der theorie).

0.2734 gr. van het esterchloride
gaven 0.2372 gr. Ag Cl.
Gev. Cl 21.5%
Ber. Cl 21.6%.

De door BLAISE [1]) gevolgde methode om het chloride uit den zuren aethylester van barnsteenzuur en phosphortrichloride te bereiden, is door mij niet gevolgd. Ze is ook omslachtiger, omdat de zure ester uit het esterzout wordt bereid.

MICHAELIS en HERMENS geven als kpt op	144° bij	90 m.m.
BLAISE geeft op	155° bij	42 m.m.
en ik heb gevonden	92° bij	20 m.m.

[1]) Bull. [3] **21**, pg. 640 (1899).

HOOFDSTUK IV.

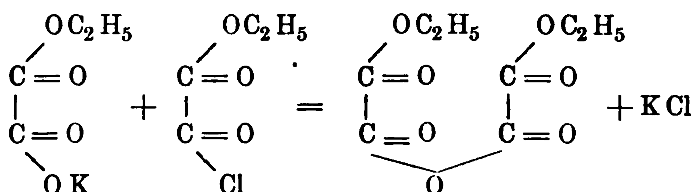
I. Esteranhydride van Oxaalzuur.

A. Bereiding.

Nadat in de voorgaande hoofdstukken de bereiding van het uitgangsmateriaal ter verkrijging der esteranhydriden is besproken, welk uitgangsmateriaal gedeeltelijk niet bekend was, gedeeltelijk langs nieuwe of verbeterde methoden werd bereid, kan overgegaan worden tot de beschrijving der bereidingswijzen der esteranhydriden. Het eerst werd bereid het oxaalzuurderivaat, dat ook kan heeten het aethyloxaalzuuranhydride.

Om zeker te zijn, dat deze verbinding ontstond zonder tusschenverbindingen, welke tusschenverbindingen in eene verkeerde richting zouden kunnen werken op een der als uitgangsmateriaal gebruikte stoffen, werd uitgegaan van het lichaam, dat reeds ester was en verder zout, en van dat, wat reeds ester en bovendien zuurchloride was, dus van het beschreven aethylkaliumoxalaat en aethyloxaalzuurchloride. De reactie, die

tusschen de beide lichamen moet plaats hebben, is in de volgende eenvoudige vergelijking voorgesteld:



Eene andere reactie tusschen deze beide lichamen was niet waarschijnlijk en evenmin was te verwachten dat het gevormde esteranhydride of het kaliumchloride met hen zou reageeren. In den beginne werd gedacht aan de mogelijkheid, dat het esteranhydride weinig bestendig zou zijn en dat als splitsingsproducten o. a. CO_2 en CO zouden kunnen optreden.

Voor de proef werd het zout op 100° in een drogen luchtstroom gedroogd, en zoo fijn mogelijk gewreven. In welke volgorde hier de stoffen bij elkaar gebracht worden, is op het verloop der reactie niet van invloed, maar daar het wenschelijk werd geacht, dat de eene stof bij kleine hoeveelheden tegelijk bij de andere werd gebracht, om sterke verwarming te voorkomen, was hier de aangewezen weg het chloride uit een druppeltrechter langzaam te laten druppelen bij het zout. Het apparaat, waarin de proef plaats had, was door chloorcalcium voor vocht uit de atmospheer beschut. Om twee redenen werd aan het zout eene flinke hoeveelheid

drogen aether toegevoegd, en werd ook het esterchloride met drogen aether gemengd, en wel in de eerste plaats om zooveel mogelijk te voorkomen dat het gevormde kaliumchloride het oorspronkelijke esterzout insloot, waardoor de werking van het chloride daarop kon worden vertraagd of zelfs belet, wat werd bereikt door het fijne zout met den aether te schudden, en ten tweede om verwarming, ondanks de afkoeling met ijswater, te voorkomen; de aether toch vergroot de warmtecapaciteit van het mengsel, en bovendien is men zeker, dat de temperatuur niet veel boven het kookpunt van den aether zal stijgen. De reactie had plaats onder afkoeling met ijswater en de voortgang ervan kon worden gezien aan de vorming van het kaliumchloride, dat veel fijner was en zich veel gemakkelijker liet opschudden dan het oorspronkelijke esterzout. Om na te gaan of er bij de reactie CO_2 of een ander gas ontstond, waren twee waschfleschjes, één met $Ba(OH)_2$ opl., en één met NaOH opl. aan het apparaat bevestigd, en het daaruit ontwijkende gas kon boven water worden opgevangen. Doch gasontwikkeling bleek niet plaats te hebben.

Daar vermoed werd, dat het te bereiden esteranhydride in aether oplosbaar zou zijn, en het esterchloride daarin ook oplost, het esterzout en kaliumchloride echter niet, verwachtte ik dat de reactie zou zijn afgeloopen, als in

de aetherische oplossing geen chloor meer aanwezig was, zoodat in dit geval de aether alleen het esteranhydride bevatte. Om den aether echter chloorvrij te krijgen, was eene kleine overmaat van het esterzout noodig. Steeds werd dus bij 1 mol. esterzout iets minder dan 1 mol. esterchloride gevoegd.

Bij de eerste bereidingen werd met eene koperoxydeparel op chloor gereageerd, doch dit ging bezwaarlijk, omdat het KCl zoo moeielijk bezonk, en bij geringe beweging der vloeistof zich weer daarin verdeelde. Wel werd een paar maal de parel met een klein stukje filtreerpapier omwikkeld, doch ook dit was niet altijd voldoende, omdat het vochtig geworden papier zich tegen de parel aanlegde en werd een groot stuk papier genomen, dan waren de verliezen te groot. Later werd dus steeds een klein deel afgefiltreerd en daarin met $AgNO_3$ oplossing gereageerd. Aan den reuk bleef evenwel steeds te merken of er nog chloride in de vloeistof aanwezig was of niet.

Wat den duur der reactie aangaat, deze was, als ± 30 gr. zout en iets minder dan de berekende hoeveelheid chloride in ± 300 cc. aether werden gebruikt, en dit mengsel steeds de gewone temperatuur had, ongeveer 4 maal 24 uur, voordat de gefiltreerde aetherische oplossing chloorvrij was. Was dit bereikt, dan werd de aetherische oplossing gefiltreerd, ook weer bij uitsluiting van vocht. Als anhydride toch was te verwachten, dat

het lichaam in sterke mate water tot zich zou trekken. Sommige malen, als de vochtigheid van de atmospheer groot was, werd alles zóó ingericht, dat door even te zuigen de aetherische oplossing op het filter werd gebracht; was het minder vochtig, dan werd ze snel overgeschonken. Had ik een helder filtraat verkregen, wat sommige malen moeite kostte, en was het achtergebleven zout (kaliumchloride en eene kleine hoeveelheid aethylkaliumoxalaat) zoolang met aether uitgetrokken, tot bij verdamping van den aether geen residu achterbleef, dan werd van deze oplossing, die kleurloos was, de aether afgedestilleerd op een waterbad, zóó, dat de vloeistof niet boven de 50 ° kwam. Was bijna alle aether overgegaan, dan werd het apparaat tot 15 m.m. druk leeggezogen en nog eenigen tijd op 50° gehouden. Opmerkelijk was, dat de heldere vloeistof, die achterbleef, iets geel gekleurd was.

Een oogenblik werd gedacht, dat het gewenschte product misschien zelf geel was, zooals we dat ook hebben bij de α dialdehyden; het esteranhydride van oxaalzuur toch heeft ook twee CO groepen naast elkaar; doch waarschijnlijk werd het niet geacht, daar in de zouten en esters van oxaalzuur, en ook in watervrij oxaalzuur twee zulke groepen naast elkaar voorkomen, en deze stoffen toch niet geel gekleurd zijn. Dat ik evenwel niet spoedig zekerheid had aangaande de kleur van het esteranhydride,

kwam hierdoor, dat het zeer moeielijk is door destillatie het gele product kleurloos te verkrijgen. Het geel gekleurde lichaam gaat, zooals later bleek, gemakkelijker over dan het esteranhydride, terwijl meestal door destillatie van eene vloeistof, die door een bijmengsel, bij de bereiding ontstaan, geel gekleurd is, deze vloeistof direct kleurloos overgaat. Daar ik bij de ontledingsproducten van het esteranhydride door verwarming heb gevonden den diaethylester van mesoxaalzuur, die groengeel gekleurd is, en lager kookt dan het esteranhydride van oxaalzuur, houd ik dus het bij de vorming verkregen geelgekleurde gedeelte voor den genoemden ester. Ik kom bij de eigenschappen van het esteranhydride op deze ontleding terug.

Zooals reeds blijkt uit het voorgaande, is de vloeistof, waarvan de aether was afgedestilleerd, aan eene destillatie onderworpen. Dit was noodig, omdat de elementairanalyse geen goede cijfers gaf. Het koolstofgehalte van de stof bleek wel ongeveer met dat van het gezochte esteranhydride overeen te komen, doch het H-gehalte bleek veel te hoog; terwijl ik moest vinden 4.6 $^{\circ}/_{0}$, vond ik bijna 6 $^{\circ}/_{0}$ waterstof. Omdat gevreesd werd voor ontleding, werd de destillatie in een hoog vacuum uitgevoerd, verkregen door middel van een waterkwikpomp. De methode, om eene ruimte luchtledig te maken met uitgegloeide kool, die door vloeibare lucht wordt afge-

koeld, was toen nog niet in gebruik. Daar juist bij de laatste methode is gebleken, dat een gewone manometer beneden 1 m.m. niet behoorlijk meer aanwijst, kan hier alleen worden opgegeven, dat de druk was beneden 1 m.m. Een manometer ter bepaling van veel kleinere drukken heb ik eerst later in orde gebracht.

Na eenige malen destilleeren is het mij gelukt een product te verkrijgen, waarvan de analyse voldoende bewees, dat ik het esteranhydride heb verkregen.

0.1699 gr. gaven 0.0724 gr. H_2O
en 0.2724 gr. CO_2
0.1827 gr. gaven 0.0791 gr. H_2O
en 0.2927 gr. CO_2

Gev.	H 4.74°/₀	C 43.73°/₀
	4.81°/₀	43.69°/₀
Ber.	H 4.59°/₀	C 44.04°/₀

Naast deze elementairanalyses werden molecuulgewichtsbepalingen uitgevoerd volgens de methode van A. W. Hofmann, zooals deze gewijzigd is door J. W. Brühl [1]) en die van Bleier en Kohn.

Bij de eerste methode wordt eene afgewogen hoeveelheid der stof gebracht in de luchtledige ruimte van een barometerbuis boven kwik bij bepaalde temperatuur en de druk bepaald, die deze hoeveelheid stof daarin uitoefent. De temperatuur, waarbij ik de proef deed, was 110° (toluol werd als verwarmingsvloeistof gebruikt).

1) Ber. 9 pg. 1368 (1876).

I. Genomen 7.4 m.gr. van het esteranhydride.
Waargenomen druk, afgeleid uit het verschil in stand van het kwik in de buis zonder stof en met de stof in dampvorm 9.0 m.m.
Volumen 88.2 c.c.

II. Genomen 7.8 m.gr. van het esteranhydride.
Waargenomen druk als boven 10.2 m.m.
Volumen 90.8 c.c.

Gev. Mol. gew. 226 en 205 } gem. 216.

Ber. Mol. gew. voor $C_8H_{10}O_7$ 218.

De tweede methode, die werd gebezigd, is die van BLEIER en KOHN[1]). Daarbij wordt in eene ruimte, die door een kwikpomp bijna leeggepompt is, en op constante temperatuur wordt gehouden (bij mij door damp van toluol) de druk bepaald, die eene afgewogen hoeveelheid der stof, als ze in dampvorm overgaat, daarin teweegbrengt. Deze druk wordt afgelezen op een differentiaal-manometer, die met vaselineolie is gevuld. Is nu vooruit bepaald de druk, die één grammolecuul van een bekende stof bij die temperatuur als gas uitoefent, de constante van het apparaat, dan is het molecuulgewicht te berekenen volgens de formule

$$M = C \frac{q}{p}$$

---

1) Monatsh. **20** pg. 909 (1849).

als C = de constante van het apparaat,
p = de waargenomen druk,
q = het gewicht der stof.

Voor de constante, door mij bepaald met diaethyloxalaat, heb ik gevonden 1040.

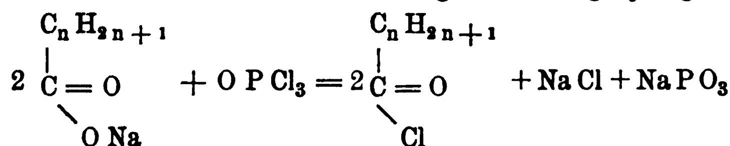
I.	esterhydride van oxaalzuur	9.6 m.gr.
	waargenomen drukverschil	43 m.m.
	waaruit M = 232;	
II.	esteranhydride van oxaalzuur	6.6 m.gr.
	waargenomen drukverschil	30 m.m.
	waaruit M = 229;	
III.	esteranhydride van oxaalzuur	8.7 m.gr.
	waargenomen drukverschil	41.5 m.m.
	waaruit M = 218.	

Ber. voor $C_8 H_{10} O_7$ 218.

De beide methoden geven voldoende overeenstemmende waarden voor het molecuulgewicht.

Nadat alzoo bewezen was, dat het esteranhydride door directe werking van het esterzout op het esterchloride ontstaat, werd deze methode niet herhaald, en werd langs dezen weg het lichaam dus niet in den meest zuiveren toestand verkregen, wat zeker mogelijk moet zijn geweest. Ik meende evenwel eene kortere en daarom te verkiezen methode te zien in de wer-

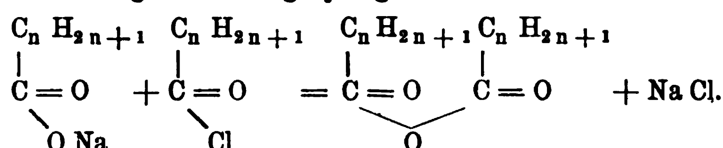
king van phosphoroxychloride op het esterzout, waardoor de tijdroovende bereiding van het esterchloride werd voorkomen. En deze methode interesseerde me daarom zoo zeer, omdat als het mij gelukte langs dezen weg het esteranhydride te verkrijgen, tevens bewezen was, dat de werking van $OPCl_3$ op esterzouten van tweebasische zuren nog niet goed was bestudeerd, wat des te meer opvallend zou zijn, daar bij éénbasische zuren de correspondeerende werking reeds direct geheel werd overzien, en esterzouten toch eigenlijk zouten van eenbasische zuren zijn. GERHARDT [1]), die in 1850 het eerste zuurchloride van een vetzuur bereidde door werking van $OPCl_3$ op een alkalizout van zulk een zuur volgens de vergelijking:



heeft er al dadelijk opmerkzaam op gemaakt, dat deze reactie tot een geheel ander lichaam dan het chloride moet voeren als de stoffen in eene andere verhouding worden saamgebracht, nl. meer dan twee moleculen op één molecuul van het phosphoroxychloride. GERHARDT meende, dat met één molecuul O P Cl_3 drie moleculen zout in chloride konden worden omgezet, doch door GEUTHER [1]) werd daarna betoogd, dat dit slechts met

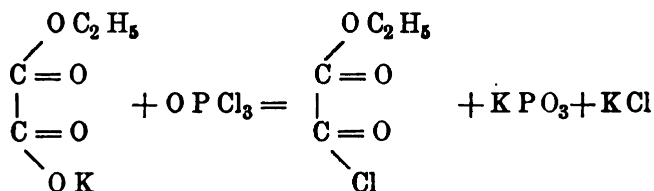
[1]) Ann. **87** pg. 60 (1853).
[2]) Ann. **128** pg. 113 (1862).

twee moleculen het geval was, welke opvatting sedert algemeen is aangenomen, zoodat ik bij berekening der samen te voegen hoeveelheden daarmede rekening heb gehouden. Het begin der reactie zal dan bestaan in de vorming van het chloride, dat dan verder op het zout werkt volgens de vergelijking:

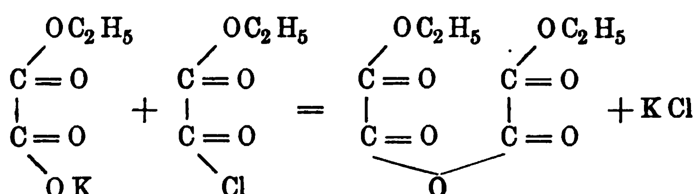


Dan ontstaat dus het eenvoudige zuuranhydride, en bij voldoende hoeveelheid zout wordt al het zuurchloride daarin omgezet. Volgens de opvatting van GEUTHER moet elk molecuul $O P Cl_3$ samengebracht worden met vier moleculen van het zout.

Door mij werd dus onderzocht of esterzouten van tweebasische zuren, die ik als zouten van eenbasische zuren beschouw, analoog kunnen werken met $O P Cl_3$. Voor het oxaalzuur heb ik reeds gezegd bij de bespreking van het esterchloride van dat zuur, dat dit lichaam ontstaat uit het esterzout met phosphoroxychloride volgens de vergelijking:



Voegt men bij elkaar vier moleculen zout en één molecuul $O\,P\,Cl_3$, dan zal ook eerst volgens bovenstaande vergelijking het esterchloride ontstaan, doch hiermede reageert het niet aangetaste zout en we krijgen volgens de vergelijking:



het esteranhydride van oxaalzuur. Beide reacties zullen naast elkaar verloopen, doch de eerste gaat vlugger dan de tweede. Voor de bereiding van het esteranhydride is het niet van belang in welke volgorde het phosphoroxychloride en het esterzout worden samengebracht.

De phosphor- en chloorhoudende producten, die ontstaan bij de bereiding, zijn $K\,PO_3$ en $K\,Cl$, beide in drogen aether onoplosbaar; wordt dus de reactie in drogen aether uitgevoerd, dan is zij afgeloopen als de aetherische vloeistof geene reactie op phosphor en chloor meer levert. De reuk bleek weer een scherp herkenningsmiddel, hoewel ik mij daarop nooit heb verlaten.

Ter bereiding van het esteranhydride volgens deze methode werden in een rondbodemkolf met langen hals,

waarop door middel van een tweemaal doorboorde kurk een druppeltrechter en een buisje met chloorcalcium waren geplaatst, gebracht 51 gr. van het goed gedroogde fijn gewreven aethylkaliumoxalaat; daarbij werden 400 c.c. drogen aether gevoegd. In den druppeltrechter werden gebracht 12.5 gr. te voren zorgvuldig uitgefractionneerd phosphoroxychloride en 50 c.c. drogen aether. Het phosphoroxychloride werd buitengewoon gezuiverd om bij de reactie geen chloorwaterstofzuur te hebben, wat de reactie verkeerd zou kunnen doen verloopen. Onder ijskoeling liet ik de aetherische oplossing van het chloride druppelsgewijze vloeien bij het zout onder geregeld schudden. Gasontwikkeling had niet plaats. Nadat alles toegedruppeld was, liet ik de kolf, die om het half uur flink werd omgeschud, drie dagen bij de gewone temperatuur staan. Toen was de aetherische oplossing chloorvrij en de reactie was dus afgeloopen. Daarop werd deze oplossing onder afsluiting van vocht afgefiltreerd van het mengsel van kaliumchloride, kaliummetaphosphaat en niet omgezet aethylkaliumoxalaat; dit mengsel werd nog eenige malen met drogen aether geëxtraheerd en de aether afgedestilleerd, terwijl de vloeistof niet hooger temperatuur verkreeg dan 60°. Ging onder die omstandigheden geen aether meer over, dan werd bij dezelfde temperatuur de kolf leeggezogen, om mogelijk sterk vastgehouden aether ook nog te verwijderen; daarop

werd aan de kwikpomp gedestilleerd onder den druk van 1 m.m., waarbij de vloeistof overging bij de temperatuur van 88°. Op die manier werden verkregen 22 gr. van een zeer zwak geel gekleurd product. Uit de hiervan uitgevoerde elementairanalyse bleek dat het destillaat wel degelijk het esteranhydride van oxaalzuur was, doch nog niet geheel zuiver. Het koolstofgehalte was nog 0.5°/₀ te laag. Daarom werd de verkregen vloeistof nogmaals gedestilleerd, en in drie fracties opgevangen. Deze destillatie geschiedde met een waterkwikpomp, waarmede volgens mijne ondervinding niet zulke goede resultaten worden verkregen, niet eene zoo vlugge scheiding teweeg gebracht kan worden als door destillatie bij 15 m.m. aan de waterstraalpomp, omdat in het laatste geval door de vloeistof een zwakke stroom lucht of ander indifferent gas kan worden gezogen, terwijl in het eerste geval dit, zoover mij bekend is, nooit werd toegepast, vooral omdat een kwikpomp, die steeds weinig lucht wegvoert, niet in staat zou zijn het vacuum te behouden. Het gevolg is bij de laatste soort van destillatie, dat er alleen afdamping, doch zelden koking, en soms overschuiming plaats heeft.

Hiermede wil ik niet gezegd hebben, dat het nooit mogelijk was door destillatie met de waterkwikpomp eene scheiding teweeg te brengen. Integendeel, eenige malen heb ik op deze wijze gunstige resultaten verkregen o. a. bij de zooeven genoemde vloeistof, waarvan het koolstof-

gehalte nog iets te laag was. De middelste der drie fracties, die werden opgevangen, bleek bij analyse het esteranhydride van oxaalzuur te zijn.

0.1821 gr. gaven 0.0755 gr. H_2O			
en 0.2926 gr. CO_2			
0.1793 gr. gaven 0.0750 gr. H_2O			
en 0.2881 gr. CO_2.			
Gev.	H 4.61 %		C 43.82 %
	4.65 %		43.82 %
Ber.	H 4.59 %		C 44.04 %

De voorloop had een lager koolstofgehalte.

Opgemerkt kan nog worden, dat bij de destillatie van het product der werking van $OPCl_3$ op het kalium-esterzout zich in den hals van de kolf kleine witte, goed gevormde kristalletjes hadden afgezet. De zeer kleine hoeveelheid, die ik ervan kon verzamelen, liet alleen eene bepaling van het smeltpunt toe. Deze gaf 57°. [1])

[1]) Nadat de ontleding door verwarming van het esteranhydride van oxaalzuur was bestudeerd (zie pg. 72) en daarbij als een der producten was gevonden de diaethylester van mesoxaalzuur, welke water uit de lucht opneemt onder vorming van kristallen van smp. 56°, werd gedacht aan de mogelijkheid, dat ik hier hetzelfde lichaam had. Daarom werden de bij de hier beschreven bereiding van het esteranhydride verkregen kristalletjes uit aether omgekristalliseerd, daarna uit water; ze bleken toen onder het mikroskoop denzelfden habitus te bezitten als de diaethylester van mesoxaalzuur, op analoge wijze behandeld. Ook de smeltpunten bleken hetzelfde te zijn, en tevens had daarin geene verandering plaats door menging. Hieruit volgt, dat de hier beschreven kristallen zijn diaethylester van dioxy-malonzuur, en moet het ontstaan worden toegeschreven aan eene ontleding van het esteranhydride, gevolgd door aantrekking van water.

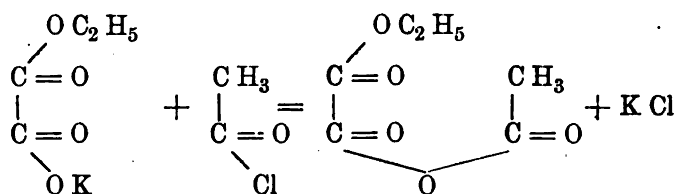
Het verkregen esteranhydride van oxaalzuur, waarvan hierboven de analyse is opgegeven, heb ik daarna afgekoeld in een mengsel van koolzuur en aether. Het werd eerst eene glasachtige massa: de onderkoeling was waarschijnlijk te groot. Toen dan ook de temperatuur van het afkoelend mengsel langzaam toenam, had kristallisatie plaats. Na gedeeltelijke opsmelting en hernieuwde afkoeling zag het product er beter gekristalliseerd uit, en nadat dit proces nog eens herhaald was, werd het smeltpunt der kristallijne massa bepaald. Dit bleek te zijn 4°, zooals ook is vermeld in de voorloopige mededeeling van dit onderzoek, gedaan in de vergadering der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, September 1905. Later is mij evenwel gebleken, toen het lichaam in nog grooteren graad van zuiverheid werd verkregen, dat het smeltpunt iets hooger ligt.

Daar gebleken was dat het esteranhydride van oxaalzuur beneden 100° in elk geval niet ontleed wordt, werd de bereidingswijze ervan nog iets vereenvoudigd en bovendien verkort door al het phosphoroxychloride zonder afkoeling te gieten bij het mengsel van aethylkaliumoxalaat en drogen aether, en daarop het verkregen mengsel op een waterbad tot koking van den aether te verwarmen. Nu werd door de eenigszins verhoogde temperatuur de reactie bevorderd, doch dit geschiedde

bovenal, doordat de beweging in de vloeistof door het koken veroorzaakt, zorg droeg, dat het esterzout goed door de aetherische oplossing werd verdeeld. Verder liet zich de op deze wijze verkregen oplossing van het esteranhydride zeer gemakkelijk helder affiltreeren. Na tweemaal, soms reeds na éénmaal 12 uur koken, was bij verwerking van ± 50 gr. esterzout de aetherische oplossing chloorvrij. Ze werd afgefiltreerd en de aether werd afgedestilleerd. Het residu behoefde, zooals daarbij bleek, niet gedestilleerd te worden om een zuiver product te verkrijgen, want werd een klein deel afgekoeld in koolzuur en aether, waardoor kristallisatie plaats had, en werd in het overige gedeelte, nadat dit met ijswater tot 0° was afgekoeld, een klein kristalletje hiervan gebracht, dan had langzame kristallisatie plaats. Werd, nadat de helft was uitgekristalliseerd, het niet vast geworden gedeelte afgegoten, dan bleek het overgebleven vaste gedeelte zuiver te zijn. Het smeltpunt, dat op deze manier werd verkregen, was iets boven 7°, doch beneden 8°, bepaald door een Anschütz-thermometer in eene flinke hoeveelheid der stof te plaatsen, eene smeltpuntsbepaling, die m. i. te prefereeren is boven die in een haarbuisje.

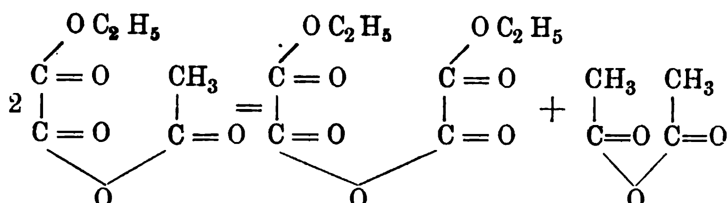
Toen mijne aandacht gevallen was op de reeds vroeger aangehaalde publicatie van Bouveault, die nog niet in Beilstein's „Handbuch" voorkomt, in welke mededeeling wordt gedaan, dat het esteranhydride van

oxaalzuur werd verkregen door de werking van het esterchloride van oxaalzuur op natriumacetaat, waarbij eerst waarschijnlijk het gemengde esteranhydride van azijnzuur en aethyloxaalzuur ontstaat, welk gemengd zuuranhydride zich omzet in de beide eenvoudige zuuranhydriden van azijnzuur en van aethyloxaalzuur, scheen het mij al dadelijk toe, dat er dan nog een andere, zich hierbij aansluitende weg moest zijn om het esteranhydride van oxaalzuur te verkrijgen, en wel uit het esterzout van oxaalzuur en acetylchloride. Deze methode zou, als ze gelukte, te verkiezen zijn boven die van Bouveault, omdat de langdurige bereiding van het aethyloxaalzuurchloride dan achterwege kan blijven, en in de plaats daarvan uitgegaan kan worden van het esterzout, dat zooals vroeger (pag. 15) werd beschreven, zeer gemakkelijk zuiver ontstaat uit den neutralen oxaalzuren ester en kaliumacetaat. De reactie, die hier bedoeld wordt, is voor te stellen in twee vergelijkingen. Eerst moet ontstaan het gemengde zuuranhydride uit het esterzout en acetylchloride:



welk zuuranhydride dan, zooals Bouveault aangeeft,

zich zal omzetten, zooals de hier volgende vergelijking leert:



Daar ik steeds de werking van zuurchloriden met zouten heb laten plaats hebben bij aanwezigheid van drogen aether, om goede menging te kunnen verkrijgen en de temperatuur niet te hoog te laten worden, en daarbij goede resultaten heb gekregen, heb ik dit ook toegepast bij de bovenbedoelde reactie. Het zout (1 molecuul) werd dus in een kolf gebracht met aether; daarbij werd acetylchloride (1 molecuul), in aether opgelost, gevoegd. In de kou had geen merkbare werking plaats. Toen de kolf op een zacht verwarmd waterbad werd geplaatst, begon plotseling de aether sterk te koken. Omdat hierbij een deel van den aether was verdampt, werd eene nieuwe hoeveelheid toegevoegd. Toen de aether 5 uur had gekookt, werd de aetherische oplossing afgefiltreerd van het mengsel der zouten en dit eenige malen met aether geëxtraheerd; van de vereenigde aetherische oplossingen werd de aether afgedestilleerd. Daar Bouveault aangaf het esteranhydride van oxaalzuur verkregen te hebben door destillatie bij een

druk van 10 m.m., heb ik de gefractionneerde destillatie van het achtergebleven product ook uitgevoerd bij een druk, verkregen met de waterstraalpomp. Ik heb alzoo verkregen een deel, dat later gedestilleerd bij den gewonen druk (761 m.m.), kookte bij 139°, dus azijnzuuranhydride, terwijl het hoogst kokende gedeelte kookte bij 16 m.m. druk bij 140°, terwijl Bouveault aangeeft Kpt 135° bij 10 m.m. Dat ik waarschijnlijk het esteranhydride had, scheen me toe behalve uit het kookpunt, ook uit het feit, dat een druppel, die eenige uren aan de lucht had gelegen, witte kristallen gaf, wat het vroeger bereide esteranhydride ook doet. Het smeltpunt werd nu bepaald, door de massa een kwartier in een mengsel, van koolzuur en aether af te koelen, en met een platinadraad even tegen den binnenwand van het fleschje te wrijven, waar deze door de vloeistof bevochtigd was. Direct begon de kristallisatie. De temperatuur steeg snel; werd de massa langzaam opgesmolten, dan bleef de thermometer staan tusschen 7° en 8°, bij kristallisatie tot alles vast was, evenzoo. Hetzelfde smeltpunt werd dus gevonden als van het uit phosphoroxychloride en aethylkaliumoxalaat verkregen lichaam.

Dat het product nu ook zeer zuiver was, bleek uit de analyse:

	0.2210 gr.	gaven	0.0917 gr. H_2O		
		en	0.3566 gr. CO_2		
	0.2185 gr.	gaven	0.0912 gr. H_2O		
		en	0.3526 gr. CO_2		
	Gev.	H	4.61 %	C	44.01 %
			4.64 %		44.01 %
Voor $C_8H_{10}O_7$	Ber.	H	4.59 %	C	44.04 %

Op andere wijzen werd het esteranhydride van oxaalzuur niet verkregen, hoewel er, zooals voor de hand ligt, vele wijzigingen van de gebruikte methoden mogelijk zijn, b.v. door in de plaats van het acetylchloride bij de laatste bereidingswijze een ander zuurchloride te gebruiken.

B. Eigenschappen.

Enkele der eigenschappen zijn onderzocht om de samenstelling van het lichaam vast te stellen; zij zouden dus ook in een afzonderlijk gedeelte als constitutiebewijzen besproken kunnen worden. Ik heb er evenwel de voorkeur aan gegeven alle eigenschappen in één gedeelte te behandelen.

Het esteranhydride van oxaalzuur is eene kleurlooze vloeistof, iets bewegelijker dan glycerine, met een zwakken reuk, aan esters van organische tweebasische zuren herinnerende, die in het absolute vacuum overgaat bij 85°, waarbij zij evenwel niet kookt, die bij 15 m.m. kookt bij 139° en bij 16 m.m. bij 140°. Het is met aether in

alle verhoudingen mengbaar, is weinig oplosbaar in petroleumaether, wordt door water snel ontleed onder vorming van oxaalzuur, welke reactie ook reeds plaats heeft als het lichaam aan de lucht ligt.

Het is dus mogelijk in het esteranhydride eene oxaalzuurbepaling te doen. De stof werd daartoe in een bolbuisje gebracht en onder water, waarin zuiver KOH opgelost was, werd dit bolletje verbroken. Dit mengsel liet ik bij de gewone temperatuur 24 uur staan. Daarop werd de vloeistof zuur gemaakt met azijnzuur, tot koken verhit en eene warme oplossing van calciumacetaat toegevoegd. Direct ontstond een wit neerslag, wat den volgenden dag werd afgefiltreerd, uitgewasschen, gedroogd en gegloeid tot constant gewicht.

0.5680 gr.	gaven	0.2910	gr. CaO
0.3791 gr.	„	0.1942	gr. CaO
Gev. oxaalzuur		82.34 %	
		82.34 %	
Ber. oxaalzuur		82.57 %	

Dat inderdaad de uit het esteranhydride van oxaalzuur aan de lucht ontstane kristallen oxaalzuur met twee moleculen water zijn, bleek uit eene oxaalzuurbepaling van een zoo verkregen product, dat 14 dagen aan de lucht had gelegen. Het werd in water gebracht, in de kookhitte neergeslagen met calciumacetaat en als CaO gewogen.

0.2000 gr. gaven 0.0890 gr CaO
Gev. oxaalzuur 71.52 %
Ber. „ 71.43 %.

Deze ontleding van het esteranhydride is niet in tegenspraak met het feit, dat de zure aethylester van oxaalzuur in een toegesmolten buis overgaat in oxaalzuur en den neutralen aethylester van dat zuur, waarvan ik mij overtuigd heb. We moeten wel aannemen, dat het water 't eerst op de anhydridefunctie van het esteranhydride zal werken, waardoor uit één molecuul ontstaan twee moleculen van den zuren ester. Dat deze laatste niet den neutralen ester geeft en oxaalzuur, moet dus worden toegeschreven aan de verdere werking van water: de verzeeping van den zuren ester gaat dus, zelfs door water uit de lucht, sneller dan de genoemde omzetting.

Het spec. gew. werd bepaald van drie hoeveelheden, waarvan de eerste was verkregen uit het esterzout en $OPCl_3$, door gefractionneerde destillatie, de tweede door uitvriezen uit de eerste portie, en de derde uit het esterzout en acetylchloride, zooals boven is beschreven. De bepaling had plaats met een pyknometer.

I uit het esterzout en $OPCl_3$.

Temperatuur 13.5°.

Gewicht pyknometer met esteranhydride	8.6006 gr.
„ „ „ evenveel water	8.3122 gr.
„ „ leeg	7.1516 gr.

$$S.\,G.\frac{13.5}{4} = 1.2477.$$

II uit I uitgevroren.

Gewicht pyknometer met esteranhydride		8.6079 gr.
" " "	evenveel water	8.3175 gr.
" "	leeg	7.1516 gr.

$$S.\,G.\frac{13.5}{4} = 1.2483.$$

III uit esterzout en acetylchloride.

Gewicht pyknometer met esteranhydride		8.6057 gr.
" " "	evenveel water	8.3175 gr.
" "	leeg	7.1516 gr.

$$S.\,G.\frac{13.5}{4} = 1.2479.$$

Gemiddeld van drie bepalingen $S.\,G.\frac{13.5}{4} = 1.2480.$

Het brekend vermogen werd bepaald met den refractometer van PULFRICH, met natriumlicht bij 20.°0 en 25.°0.

Temperatuur 20.°0.

I uit esterzout en $OPCl_3$.

waargenomen werd $i = 50° 9'$.

$n_D = 1.42765.$

II uit I uitgevroren.

waargenomen werd $i = 50° 10'$.

$n_D = 1.42755.$

III uit esterzout en acetylchloride.

waargenomen werd $i = 50° 9'$.

$n_D = 1.42765.$

Gemiddeld van drie bepalingen:

$n_D = 1.42762.$

Temperatuur 25.°0.

I uit esterzout en $O P Cl_3$.
waargenomen werd $i = 50° 26'$.
$n_D = 1.42595$.

II uit I uitgevroren.
waargenomen werd $i = 50° 27'$.
$n_D = 1.42585$.

III uit esterzout en acetylchloride.
waargenomen werd $i = 50° 26'$.
$n_D = 1.42595$.

Gemiddeld van drie bepalingen:
$n_D = 1.42592$.

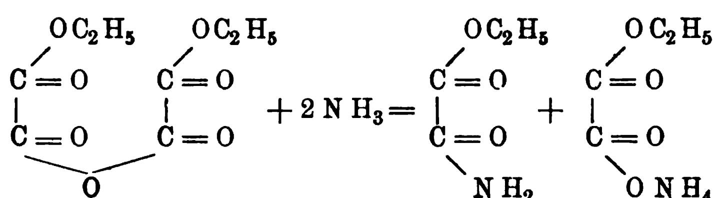
Ter bepaling van het aantal in het lichaam voorkomende oxaethylgroepen werd gevolgd de methode van ZEISEL:

0.2887 gr. gaven 0.6179 gr. Ag I.
0.3000 gr. gaven 0.6423 gr. Ag I.
Gev. $C_2 H_5 O$. 41.1 %
41.1 %
Voor 2 $C_2 H_5 O$ in $C_8 H_{10} O_7$ Ber. $C_2 H_5 O$ 41.3 %

Hieruit volgt, dat in het molecuul twee oxaethylgroepen aanwezig zijn, zooals ook werd verwacht.

Bovendien werd het wenschelijk geacht de aanwezigheid der anhydridefunctie in het lichaam te bewijzen. Als middel daarvoor werd gebruikt de werking van droog ammoniakgas. Dit geeft nl. met een anhydride van een organisch zuur een amide en een ammoniumzout, en omdat het esteranhydride van oxaalzuur ook

een gewoon zuuranhydride is, en wel van aethyloxaalzuur, kon ik dus verwachten het amide van dit zuur, de stof, die in de litteratuur voorkomt onder den naam van aethylester van oxaminezuur, en ook onder dien van oxamaethaan, en daarnaast het ammoniumzout van het zure aethyloxalaat volgens de vergelijking:



althans als de esterfunctie niet werd aangegrepen.

Wij kunnen dan eerst aannemen eene additie van één molecuul NH_3 aan de carbonylgroep der anhydridefunctie, daarop afsplitsing van den zuren aethylester van oxaalzuur, die met meer NH_3 geeft het correspondeerende ammoniumzout. Van dit zout heb ik geene opgave in de litteratuur gevonden.

Ter uitvoering der proef werd een flesch van bekend volumen (1150 c.c.), waarop met goed sluitende kurk een druppeltrechter en eene buis met kraan en chloorcalciumbuisje waren aangebracht, geheel met droog ammoniakgas gevuld. Daarop werd in den trechter gebracht eene aetherische oplossing van 5.67 gr. zuiver esteranhydride, die ik zonder toetreding van lucht in

de flesch liet vloeien. Direct vormde zich eene vaste, sneeuwwitte massa onder ontwikkeling van warmte. Na eenige malen de flesch flink te hebben geschud, bleek mij bij het openen der kraan dat het gas voor 't grootste gedeelte, zoo niet geheel, geabsorbeerd was. Daar het oxamaethaan oplosbaar is in aether, en dit van het ammoniumzout van aethyloxaalzuur niet werd verwacht, werd in de flesch meer droge aether gebracht, en flink omgeschud. Door de zijbuis met kraan, die tot den bodem der flesch kon worden geschoven, werd de aetherische oplossing uit de flesch gezogen zonder toetreding van vocht van de atmospheer. De aether werd verdampt. Achter bleef een witte, in fijne naaldjes gekristalliseerde stof. Het reactieproduct van het esteranhydride van oxaalzuur en ammoniak werd zoolang met aether geëxtraheerd tot niets meer daarin oploste. Alles te zamen werden verkregen ruim 2.75 gr., terwijl de berekende hoeveelheid van het amide is 3 gr. Hiervan was het smeltpunt 113°—114°, terwijl het smeltpunt van het ter vergelijking ontvangen oxamaethaan is 114°. Nadat mij gebleken was, dat eene in de kou gemaakte oplossing van dit amide, boven sterk zwavelzuur geplaatst, flinke kristallen met smeltpunt 114° gaf, werd ook een deel van het door mij verkregen product in koud water opgelost. Deze oplossing gaf eveneens kristallen met smeltpunt 114°.

Hoewel ik er niet aan twijfelde, dat ik hier oxamaethaan

had, heb ik voor meerdere zekerheid eene stikstofbepaling gedaan, volgens KJELDAHL.

0.2444 gr. gaven eene hoeveelheid NH_3, die 21.47 cc. H_2SO_4 opl. neutraliseert.

0.2331 gr. gaven eene hoeveelheid NH_3, die 20.4 cc. H_2SO_4 opl. neutraliseert.

1 L. van deze oplossing bevat 0.04825 gr. mol. H_2SO_4.

Gev. N 11.87 %
11.82 %
Voor $C_4H_7O_3N$ Ber. N 11.96 %

Om het tweede, in aether niet oplosbare product der working van NH_3 op het esteranhydride van oxaalzuur, dat zich vast aan den wand der flesch had afgezet, daaruit te kunnen nemen, zonder de stof al te lang aan de lucht te hebben, werd de flesch verbroken. De hoeveelheid ervan bedroeg 3 gr., terwijl van het ammoniumzout van het aethyloxaalzuur konden ontstaan 3.5 gr.

Stikstofbep. volgens KJELDAHL.

0.2694 gr. gaven eene hoeveelheid NH_3, die 20.65 cc. H_2SO_4 opl. neutraliseert.

0.2464 gr. gaven eene hoeveelheid NH_3, die 18.7 cc. H_2SO_4 opl. neutraliseert.

1 L. van deze oplossing bevat 0.04825 gr. mol. H_2SO_4.

Gev. N 10.35 %
10.26 %
Voor $C_4H_9O_4N$ Ber. N 10.37 %

Oxaalzuurbepaling. Daartoe werd het zout met verdunde KOH opl. gekookt, totdat er geen NH_3 meer ontweek, de vloeistof met azijnzuur zuur gemaakt en met $Ca\,Cl_2$ opl. het calciumoxalaat neergeslagen:

0.2773 gr. gaven 0.1155 gr. Ca O
0.1956 gr. gaven 0.0814 gr. Ca O
Gev. oxaalzuur 66.9 %
66.9 %
Voor $C_4H_9O_4N$ Ber. oxaalzuur 66.7 %

Het zout is wit en bij een gemiddelden vochtigheidstoestand hygroscopisch in tegenstelling van het correspondeerende kaliumzout.

Ter vergelijking is nog getracht hetzelfde zout te verkrijgen door dubbele ontleding van aethylkaliumoxalaat en ammoniumsulfaat in geconcentreerde waterige oplossing. De vloeistof reageerde evenwel spoedig vrij sterk zuur, en het gewenschte zout werd niet verkregen.

Uit dit onderzoek is dus gebleken, dat het door mij genoemde esteranhydride van oxaalzuur inderdaad is een lichaam, dat twee esterfuncties en één anhydridefunctie bevat, en bovendien volgt er uit, dat door $N\,H_3$, wanneer dit werkt op een lichaam, waarin een ester- en een anhydridefunctie aanwezig zijn, eerst wordt aangegrepen de groepeering, die het lichaam tot anhydride maakt.

Verder zijn nog proeven gedaan ter bepaling van de ontledingsproducten, die uit het esteranhydride bij ver-

warming ontstaan. Ik had eerst vermoed, dat deze stof, die zich bij gewonen druk niet onontleed laat destilleeren, bij destillatie zou geven den neutralen oxaalzuren ester, CO_2 en CO. Doch zóó eenvoudig is de ontleding niet. Hoewel ik nog niet in de gelegenheid ben geweest het proces volledig te onderzoeken, heb ik wel gemerkt, dat de ontleding niet in dezelfde richting plaats heeft bij verschillende temperaturen. Ik heb gevonden dat ze bij 150° eene andere is dan bij 240°. Om de laatste ontleding, waarin ik meer inzicht heb, dan in de eerste, zoo goed mogelijk bij die temperatuur (dus 240°) te laten plaats hebben, en de ontleding, die bij 150° reeds begint, zooveel mogelijk terug te dringen, werd het destilleerkolfje, waarin zich drie gram van het esteranhydride bevonden, en waaraan bevestigd waren een ontvangertje, dat in een mengsel van ijs en zout werd afgekoeld, een waschfleschje met sterke KOH oplossing en eene inrichting om het ontwijkende gas op te vangen en te meten, eerst dan geplaatst in een luchtbad, als dit constant de temperatuur van 240° had aangenomen. Na enkele minuten begon eene ontleding die zeer snel voortging zoodat de lucht spoedig uit het destilleerkolfje en ontvangertje was verdwenen, en nu werd het gevormde gas door de kalioplossing geheel opgenomen. Na ongeveer 5 minuten was de reactie afgeloopen. De KOH oplossing steeg terug, waarop de

toestel werd geopend. Het volumen van het gas, dat in de meetbuis was opgevangen, was gelijk aan dat van het apparaat en niet brandbaar, dus de lucht, die in den toestel aanwezig was geweest; CO was dus niet of slechts in zeer kleine hoeveelheid gevormd. Werd in rekening gebracht, dat het apparaatje met CO_2 was gevuld, en het gewicht hiervan gevoegd bij de toename van gewicht van het waschfleschje met KOH oplossing, dan vond ik, dat iets, doch zeer weinig minder dan 1 mol. CO_2 ontstaan was uit 1 mol. esteranhydride.

In het ontvangertje was opgevangen eene geelgroene vloeistof. Daar op het oogenblik, dat deze proef werd genomen, een der laboranten een onderzoek over mesoxaalzuur en zijne derivaten deed, en ook de diaethylester gemaakt was, viel direct op de groote overeenkomst in kleur van dezen ester en het door mij verkregen product. Bij herhaalde destillatie bleek het over te gaan bij ongeveer 210° zonder merkbare ontleding, terwijl de diaethylester van mesoxaalzuur kookt bij 15 m.m. bij 105°, ongeveer 100° hooger, zooals we dat dikwijls zien. Dit maakte de waarschijnlijkheid, dat ik het genoemde lichaam had, nog grooter, hoewel daartegenover staat, dat volgens de opgave van Anschütz en Pauly [1]) deze ester ontleed wordt in CO en

---

[1]) Ber. **27** pg. 1304 (1894).

den oxaalzuren diaethylester bij 180°; daarnaast kan evenwel geplaatst worden de mededeeling van CONRAD en BRÜCKNER [1]), waarin wordt opgegeven, dat de mesoxaalzure diaethylester onontleed is te destilleeren. Hoewel zij uitgingen van het met één molecuul water gekristalliseerde lichaam en niet op de afsplitsing van water gedurende de destillatie hebben gelet, volgt toch uit hunne mededeeling, dat zij in het destillaat onontleed diaethylmesoxalaat gehad hebben. Om de waarschijnlijkheid, dat ik den genoemden ester had verkregen, nog grooter te maken, werd een druppel gelegenheid gegeven uit de lucht water aan te trekken. Er ontstond spoedig een uit aether en petroleumaether in mooie vierkante plaatjes kristalliseerende stof, Smp. 56°, terwijl van het waterhoudende lichaam wordt opgegeven: Smp. 57°. Daarop werd eene analyse van het uit aether en petroleumaether omgekristalliseerde, dus één molecuul water bevattende, lichaam uitgevoerd.

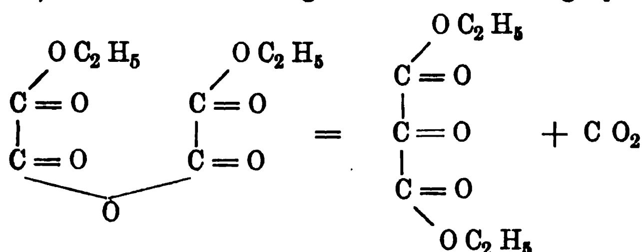
	0.1557 gr. gaven	0.0882 gr. H_2O	
	en	0.2488 gr. CO_2	
	Gev.	H 6.29 °/$_o$	C 43.58 °/$_o$
Voor $C_7H_{12}O_6$	Ber.	H 6.25 °/$_o$	C 43.75 °/$_o$

We zien alzoo, dat een der ontledingsproducten is de mesoxaalzure ester; de ontleding, welke heeft plaats

---

1) Ber. **24** pg. 3000 (1821).

gehad, kan worden voorgesteld door de vergelijking:



Met deze ontleding komt ook overeen de gevonden hoeveelheid CO_2.

Behalve deze beide ontledingsproducten was nog ontstaan eene vloeistof, die niet bij 240° onder den gewonen druk overgaat, en dus in het destilleerkolfje was achtergebleven. Ze was ongeveer de helft van het overgedestilleerde gedeelte. In een vacuum van 16 m.m. overgehaald, bleek ze bij 220° te koken. Ze is eene kleurlooze, zeer dikke olie, die aan de lucht geen water aantrekt onder vorming van kristallen, en heeft een zeer bitteren smaak.

De elementairanalyse, waarbij de stof bleek niet te verkolen, gaf een gehalte aan koolstof en waterstof, overeenkomende met dat van den watervrijen diaethylester van mesoxaalzuur.

0.2354 gr. gaven 0.1222 gr. H_2O
en 0.4181 gr. CO_2
0.2119 gr. gaven 0.1108 gr. H_2O
en 0.3763 gr. CO_2
Gev. H 5.77 % C 48.4 %
5.81 % C 48.4 %
Voor $(C_7 H_{10} O_5)x$ Ber. H 5.75 % C 48.3 %

Molecuulgewichtsbepalingen, zoowel door kookpuntsverhooging volgens LANDSBERGER als door vriespuntsverlaging volgens BECKMANN, beide van benzol, wezen op een empirische formule, tweemaal zoo groot als van dezen ester.

Gev.	M	341	en M	352
		327		331
Ber. voor		$C_{14}H_{20}O_{10}$	M	348

Welke structuurformule aan het lichaam moet worden gegeven, is hieruit niet op te maken. Ik heb geene opgave in de litteratuur gevonden van een lichaam, dat in eigenschappen met het hier verkregene overeenkomt.

Verder moet nog worden opgemerkt, dat gedurende de ontleding zich vormde eene zeer kleine hoeveelheid van eene vloeistof, die lager kookte dan de geelgroene ester van mesoxaalzuur, kleurloos was, en waarschijnlijk een der ontledingsproducten is, die volgens de andere, bij 150° beginnende ontleding, ontstaat. Daaruit zou volgen, dat deze ontleding dus nog niet geheel was belet.

Toen de hier beschreven proef later werd herhaald met eene grootere hoeveelheid, bleken daarbij allerlei nadeelen. Ten eerste was het niet mogelijk de vloeistof zeer snel op 240° te brengen, zoodat veel meer van de zooeven genoemde ongekleurde vloeistof ontstond. Er had verkoling plaats, wat bij de eerste proef niet gebeurd is, en wel bij de ontleding bij 150° geschiedt. Daardoor werd de opbrengst van den geelgroenen ester verkleind.

Bij destillatie hiervan bleek, dat achterbleef dezelfde, eerst bij 220° en 16 m. m. kokende olie. Daar ik het niet waarschijnlijk acht, dat ze bij de ontleding zelve met den diaethylester van mesoxaalzuur is meegevoerd, kom ik tot de conclusie, dat het lichaam, hetwelk eene empirische formule heeft, welke het dubbele is van die van den ester, misschien ontstaan is door polymerisatie van den ester van mesoxaalzuur, hoewel ik deze meening onder alle voorbehoud uitspreek.

Wat de andere, bij 150° beginnende ontleding aangaat, deze lijkt me veel ingewikkelder. Ik heb daarbij opgevangen eene hoeveelheid CO_2, die iets minder is dan 2 moleculen op één molecuul esteranhydride. Bovendien kreeg ik, aan het eind van het proces meer dan aan het begin, eene kleine hoeveelheid van een brandbaar gas, waarschijnlijk C O. Verder had in den toestel, waarin de ontleding geschiedde, verkoling plaats. Om de gasontwikkeling te laten doorgaan, moest de temperatuur steeds hooger worden opgevoerd. Er destilleerde over eene kleurlooze vloeistof. Het kookpunt hiervan was 56° (764 m. m.), dat dicht ligt bij het kookpunt van den aethylester van mierenzuur, waaraan de reuk ook sterk herinnerde. Een deel hiervan werd met water en eene oplossing van zuivere KOH in water samengebracht in een toegesmolten buisje en twee uur lang op 100° gehouden, om verzeeping teweeg te brengen.

Werd daarna deze vloeistof geneutraliseerd, dan kon door destillatie hieruit alkohol worden verkregen en aangetoond volgens de jodoformmethode. Een deel van de achtergebleven vloeistof gaf met Ag NO_3 oplossing de reactie op mierenzuur. Ook werd dit zuur aangetoond door eerst bij het andere deel verdund zwavelzuur te voegen, het mierenzuur af te destilleeren en dan met HgO te behandelen. Meerdere bij deze ontleding gevormde producten kon ik niet identificeeren.

II. Onderzoek over het esteranhydride van Malonzuur.

Dat ik dit gedeelte van het onderzoek der esteranhydriden een anderen titel heb gegeven dan de andere, is hieraan toe te schrijven, dat ik bij het esteranhydride van malonzuur niet de resultaten heb gevonden, die bij het begin ervan gehoopt werden.

Ik moet nl. tot mijn spijt mededeelen, dat het mij niet gelukt is het gewenschte lichaam te verkrijgen, althans stellig niet in zuiveren vorm.

Mijne ondervindingen bij de bereiding van het esteranhydride van oxaalzuur brachten mij er toe, eerst te beproeven uit het aethylkaliummalonaat en O P Cl_3 het lichaam te maken. De samenvoeging der stoffen geschiedde zooals bij het oxaalzuurderivaat is beschreven, dus onder afkoeling met ijswater liet ik het chloride, in aether

opgelost, langzaam druppelen bij het zout, dat met aether was overgoten, terwijl het mengsel steeds werd geschud. Reeds bij het begin der toevoeging had kleuring plaats — eerst zwakke geelkleuring, die gedurende de proef overging in rood, een verschijnsel, dat dikwijls bij reacties met malonzuur en zijne derivaten optreedt. Nadat alles was toegevoegd, liet ik de kolf de kamertemperatuur aannemen, en schudde den inhoud geregeld om. Na eenige dagen bleek, door affiltreeren van een klein deel, dat de aetherische oplossing chloorvrij was. Daarop werd de geheele hoeveelheid aether afgefiltreerd en het residu, dat ook voor een deel rood gekleurd was, met aether geëxtraheerd. Van de aetherische oplossing, die sterk rood was, werd de aether bij 50° afgedestilleerd; de aether ging kleurloos over. De achtergebleven donkerroode vloeistof werd aan eene gefractionneerde destillatie in een vacuum, verkregen door een waterkwikpomp, onderworpen. Het duurde evenwel eenige dagen, voordat bij niet te hooge temperatuur (niet boven 100°) een deel overgedestilleerd was. Bij analyse bleek het verkregen product niet het koolstof- en waterstofgehalte te bezitten, die aan het esteranhydride van malonzuur toekomen. De waterstof was ongeveer 0.8 % te hoog, de koolstof ongeveer 0.5 % te laag. Daar de verschillen evenwel niet groot waren, hoopte ik er nog wel het zuivere lichaam uit te verkrijgen.

Bij de bereiding van eene nieuwe hoeveelheid werd eenmaal in plaats van aether als oplosmiddel petroleumaether gebruikt. Eveneens trad roodkleuring op en was na eenige dagen het filtraat vrij van chloor. Bij afdestillatie van den petroleumaether trad een oogenblik troebeling in — en ontstonden daarop twee vloeistoflagen. Het verkregen product bleek in petroleumaether weinig oplosbaar. Het meest raadselachtige was voor mij evenwel, dat er ten slotte zeer weinig van achterbleef — zoo weinig, dat ik de proef geheel verkeerd verloopen achtte. Welke reactie zich heeft afgespeeld, kan ik niet verklaren; dat er iets gebeurd was, volgt uit het chloorvrij zijn der oplossing. Zeker is in elk geval, dat met aether de reactie anders verloopt en dat dus hier de oplosmiddelen, die beide als indifferent beschouwd werden, op den gang der reactie invloed hebben gehad. De verdere proeven werden steeds met gewonen aether herhaald. Bij zulk een nieuwe proef verkreeg ik eene vloeistof, die weer, wat het waterstofgehalte betrof, ongeveer 0.8 % te hoog gaf, koolstof bijna goed. Hier werd de destillatie uitgevoerd bij een zeer lagen druk, verkregen met het in het laatste hoofdstuk beschreven apparaat, waarvan eene afbeelding aan dit proefschrift is toegevoegd. De druk was beneden 0.01 m.m.

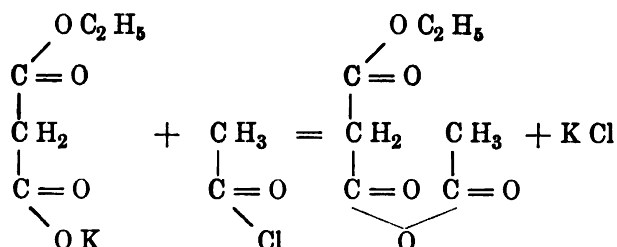
Daarna werd in dit zeer hooge vacuum door aanbrengen van een gecompliceerd draaibaar gedeelte gefractionneerde destillatie mogelijk gemaakt. De drie op die

wijze verkregen fracties gaven ook al geene betere analysecijfers dan het ruwe product. De waterstof bleef steeds 0.7 % te hoog.

Toen ik inzag, met destilleeren in vacuo niet eene behoorlijke scheiding te kunnen teweegbrengen, beproefde ik dit door uitvriezen. Het bleek evenwel, dat het verkregen product slechts moeielijk vast werd. In koolzuur en aether van —80° gebracht, begon de eerste kristallisatie, toen de temperatuur tot —40° was opgeloopen. Deze kristallisatie had evenwel niet in den vorm van flinke kristallen, doch meer in dien van schimmels plaats, geheel door de vloeistof verdeeld. En toen er een begin van kristallisatie was, ging deze slechts zeer langzaam verder. Bij —30° was ongeveer de helft vast. Het vloeibare gedeelte werd zoo goed mogelijk afgegoten, en de beide porties, waarvan de vaste reeds smolt bij —25°, werden geanalyseerd. Doch ook deze bewerking had niets opgeleverd, de analysecijfers waren dezelfde. Toen heb ik de uitgevroren en de afgegoten portie nog eens in het hooge vacuum met het fractionneerapparaat gedestilleerd en in twee gedeelten opgevangen. Doch altijd vond ik bij de analysen de waterstof ongeveer 0.7 % te hoog, de koolstof 0.8 % te laag. Eene herhaalde zeer langzame kristallisatie van een gedeelte in den cryogène in een alkoholbad, door droog koolzuur afgekoeld, bracht hierin geene verbetering.

Toen werd ten slotte de scheiding beproefd door de destillatie in het hooge vacuum, terwijl door de vloeistof met een nauwen capillair een droog luchtstroompje werd gezogen. Hierbij bleek, dat door die geringe hoeveelheid toegevoerde lucht het vacuum niet verloren ging: het bleef bij 0,01 m.m. Doch de producten, op deze wijze gescheiden, gaven altijd weer dezelfde cijfers, als vroeger werden gevonden.

Daarop werd, toen intusschen bij het oxaalzuur allerlei methoden tot bereiding van esteranhydriden waren uitgeprobeerd, een andere weg gevolgd, die hoewel ze evenmin het esteranhydride van malonzuur heeft geleverd, toch eenig licht in de duistere reactie heeft gegeven. Ik liet nl. op het esterzout, met drogen aether overgoten, acetylchloride werken, in monomoleculaire hoeveelheid, en hoopte, dat daarbij eene reactie zou plaats hebben, voor te stellen door de vergelijking:



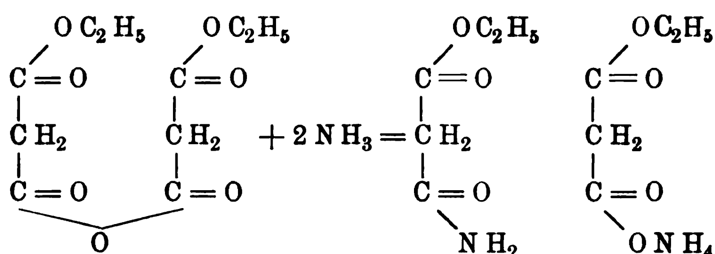
waarbij dus eerst het gemengde anhydride van azijnzuur en zuuraethylmalonaat moest ontstaan, dat zich wel direct of anders gedurende de destillatie zou omzetten in

azijnzuuranhydride en het gezochte esteranhydride van malonzuur, dus in twee eenvoudige anhydriden. Daarbij werd dus verwacht azijnzuuranhydride, doch tot mijne niet geringe verwondering kreeg ik, toen ik dit bij 15 m.m. wilde afdestilleeren en den ontvanger in ijs en zout afkoelde, daarin een mooi gekristalliseerd wit lichaam, dat smolt bij 17° en bij destillatie onder den druk van één atmospheer kookte bij 118°. Het was dus zuiver azijnzuur, zooals ook reeds aan den reuk werd vermoed. Hier heeft zich derhalve, als we eerst de vorming van het gemengde anhydride aannemen, zooals in bovenstaande vergelijking is aangeduid, daaruit geen azijnzuuranhydride gevormd, maar azijnzuur, doch dan is het zeer waarschijnlijk, dat de waterstofatomen van de $>CH_2$ groep hebben medegedaan. Gebeurt dit echter, als acetylchloride met het esterzout wordt samengebracht, dan mag men wel aannemen, dat bij de werking van $OPCl_3$ op het zout iets dergelijks zal zijn gebeurd, waarbij dan wel eerst het esterchloride van malonzuur kan zijn ontstaan, maar welk chloride daarna iets als het acetylchloride zal hebben gedaan. Toen dan ook onderzocht werd of de verschillende hoeveelheden van het vroeger bereide product zuur reageerden, bleek dit in zeer hooge mate het geval te zijn. Hier is dus misschien de zure aethylester van malonzuur ontstaan, die gedurende de destillatie bij 100° geheel of gedeeltelijk kan zijn ontleed.

Gedurende al deze proeven is ook de vraag gerezen of het kaliumesterzout wel inderdaad de formule heeft, die er aan wordt toegekend, hoewel ik er geen andere formule voor weet op te stellen die voldoet aan de analyse (zie pag. 19) en ook het ontstaan van azijnzuur bij de boven beschreven reactie verklaart. Uit het optreden van azijnzuur leid ik af, dat waarschijnlijk eene ingewikkelde reactie heeft plaats gehad.

Nadat het azijnzuur was afgedestilleerd, werd, terwijl een capillair in de vloeistof was geplaatst, deze bij een zeer lagen druk gefractionneerd. Doch evenmin verkreeg ik een product met de gewenschte analysecijfers.

Om te zien of toch misschien in de verkregen vloeistoffen het esteranhydride aanwezig was, werd de werking van NH_3 beproefd, die dan naast elkaar zou kunnen leveren het esteramide en het esterammoniumzout:



Dit esteramide is bekend — het is verkregen door Pinner[1]), hoewel de analyse met bijna 1 °/₀ N te weinig

[1]) Ber. **28** pg. 479 (1895).

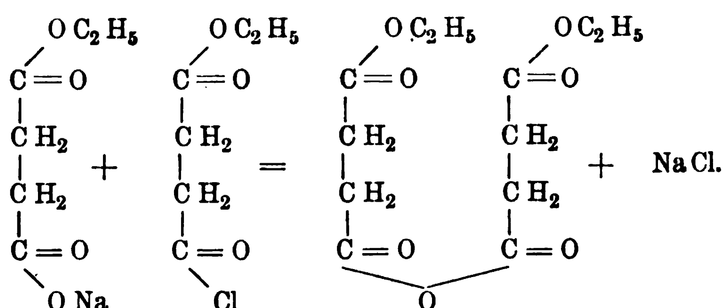
mij niet bevredigt. Doch ook hier verliep de werking geheel anders. Er ontstonden geen vaste, doch olieachtige producten, waaruit 't mij niet gelukt is het esteramide af te zonderen.

Alles te zamen kom ik tot de conclusie, dat het gezochte lichaam waarschijnlijk niet in de vloeistof aanwezig was en hebben deze proeven slechts negatieve resultaten opgeleverd.

III. Esteranhydride van Barnsteenzuur.

A. Bereiding.

De bereidingswijzen van dit esteranhydride, die ik gevolgd heb, sluiten zich nauw aan bij die, welke voor het correspondeerende oxaalzuurderivaat zijn gebruikt. Eerst werd beproefd het lichaam te verkrijgen door werking van het natriumesterzout met het esterchloride van barnsteenzuur. Dat hier het natrium- en bij oxaalzuur het kaliumzout werd gebruikt, is natuurlijk geen verschil, dat veel invloed op den gang der reactie kan hebben. Deze kan worden voorgesteld door eene analoge vergelijking als die, welke de vorming van het oxaalzuurderivaat aangaf dus:



Ook hier werd het goed gedroogde, fijn gewreven esterzout in een rondbodemkolf met drogen aether overgoten, en daarbij liet ik, onder zorgvuldige vermijding van waterdamp der atmospheer, toedruppelen eene oplossing van het esterchloride in drogen aether, waarbij werd zorg gedragen, dat ten slotte, als alles was toegevoegd, iets meer dan één molecuul zout gebruikt was op één molecuul van het chloride. Door de toegevoegde hoeveelheid aether was slechts weinig van warmteontwikkeling te merken, welke tevens nog werd tegengegaan door afkoeling in ijswater. De hoeveelheid van het gevormde, zeer fijne, gemakkelijk op te schudden natriumchloride gaf steeds een idee over den voortgang der reactie. Was de aetherische oplossing weer chloorvrij, dan werd deze afgefiltreerd en het zout verder met drogen aether geëxtraheerd, alles onder uitsluiting van vocht; de aetherische oplossingen werden samengebracht, en de aether op een waterbad

beneden 80° afgedestilleerd. Als op deze wijze geen aether meer overging, werd de kolf met de waterstraalpomp leeggezogen tot 15 m. m. en op 80° gehouden. Gedurende het afdestilleeren van den aether bleek, dat de aetherische oplossing, die soms niet geheel helder was, doch een zeer gering wit neerslag bevatte, dus nog iets der zouten, die van de bereiding afkomstig waren, en die dikwijls zeer lastig waren af te filtreeren, na verdamping van den aether geheel helder was geworden, zoodat die zouten, voor zoover ze mee door het filter zijn gegaan, in het esteranhydride oplosbaar waren. De destillatie van het esteranhydride geschiedde aan de waterkwikpomp bij een druk, die niet meer dan 1 m. m. bedroeg, doch zelfs onder deze omstandigheden kostte het veel tijd de vloeistof overgedestilleerd te krijgen, zonder dat er al te veel ontleding in het destilleerkolfje plaats had, wat door kleuring van de stof was te merken. Dat hiervan de in het esteranhydride opgeloste zouten, die het anhydride misschien vast hielden, oorzaak waren, lijkt me waarschijnlijk. Bovendien had ook bij deze destillatie geene koking der vloeistof plaats, doch alleen afdamping, waardoor het overgaan werd vertraagd.

Gedurende de destillatie zette zich in den hals der destilleerkolf eene kleine hoeveelheid kristalletjes af. Deze bleken later te zijn barnsteenzuuranhydride, hoe-

wel niet volkomen zuiver. Het smeltpunt was 116°, terwijl het zuivere anhydride smelt bij 118° volgens den door mij gebruikten thermometer. Verondersteld moet dus worden, dat gedurende de destillatie geringe ontleding heeft plaats gehad, die vorming van het anhydride tengevolge had, wat niet te verwonderen is, als we het esteranhydride van barnsteenzuur vergelijken met het esterchloride, wat toch ook een esteranhydride, doch van twee verschillende zuren, is. Volgens de opgaven, en ook volgens mijne ervaring, ontleedt dit lichaam zich bij verwarming in barnsteenzuuranhydride en aethylchloride. Destilleert men het zelfs bij 1 m. m., dan geeft de rest toch nog eene kleine hoeveelheid kristalletjes van het anhydride.

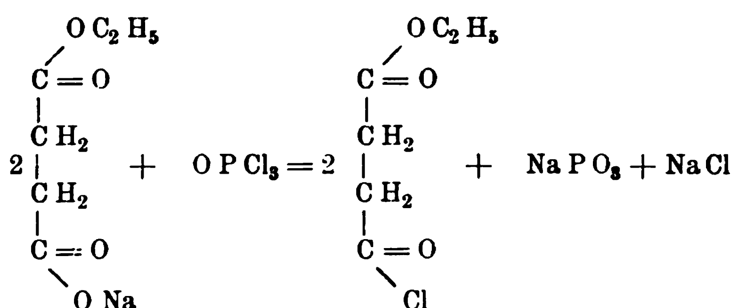
Bij de destillatie van het esteranhydride van barnsteenzuur is geene ontwikkeling van gasvormige producten gemerkt, wat direct door vermeerdering van den druk in het apparaat zou zijn gebleken. De alzoo door destillatie verkregen vloeistof liet zich bij herhaalde destillatie beneden 1 m.m. zonder kleuring of vorming van het anhydride destilleeren. Uit de van het destillaat uitgevoerde analyse bleek mij, dat het geen zuiver esteranhydride was. Het waterstofgehalte was ongeveer zooals de theorie vereischt, de koolstof evenwel vrij wat te laag. Later is mij evenwel gebleken, dat wel degelijk het esteranhydride in dit product aanwezig was. Door afkoe-

ling nl. in ijs, en door in de vloeistof een klein kristalletje van het zuivere esteranhydride te brengen, waarvan de bereiding aanstonds zal worden beschreven, had direct kristallisatie plaats. Een gedeelte bleef vloeibaar. De kristallen werden gecentrifugeerd, weer opgesmolten; daaruit liet ik weer een deel uitkristalliseeren, enz. Zoo hield ik ten slotte eene vaste witte kristallijne stof over, met een smeltpunt, dat overeenkomt met dat van het esteranhydride van barnsteenzuur.

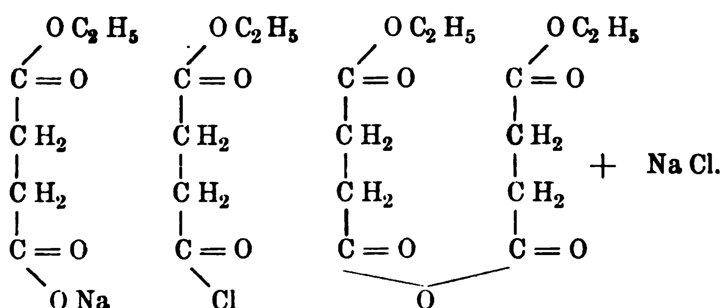
In verband met de wijze, waarop het lichaam werd verkregen, en met het feit, dat het door zuiver esteranhydride van barnsteenzuur tot kristallisatie kan worden gebracht, en daar het smeltpunt het vereischte is, meen ik te mogen zeggen, dat ik het esteranhydride op de hier beschreven wijze heb verkregen. Eene elementairanalyse werd niet uitgevoerd.

De hier beschreven methode, om het esteranhydride te verkrijgen, werd niet herhaald, doch vervangen door eene tweede, die, wat den gang der reactie aangaat, zich nauw daarbij aansluit, en welke als eene vereenvoudiging kan worden beschouwd. Het is de werking van phosphoroxychloride op het natriumesterzout van barnsteenzuur, waarbij dus eerst de vorming van het esterchloride moet worden aangenomen, in verband met de vroeger beschreven bereidingswijze van het lichaam (pg. 41), welk chloride echter niet werd afgezonderd, maar

direct op het niet omgezette zout kon werken. Dus hier hebben we twee analoge vergelijkingen als bij de vorming van het esteranhydride van oxaalzuur. Het ontstaan van het chloride wordt voorgesteld door de vergelijking:



en die, welke eene voorstelling geeft van de vorming van het esteranhydride, is:



De proef werd volgens de reeds vroeger aangegeven methode uitgevoerd; bij iets meer dan vier moleculen droog fijn zout, met drogen aether overgoten, werd, onder afkoe-

ling en onder afsluiting van vocht, gedruppeld eene oplossing van één molecuul phosphoroxychloride in drogen aether. Het mengsel werd daarna bij de gewone temperatuur zoolang geschud, tot de afgefiltreerde aetherische oplossing chloorvrij was. Dit duurde bij gebruik van 50 gr. van het zout ongeveer 4 dagen. De aetherische oplossing werd afgefiltreerd, de rest met aether geëxtraheerd, de aether afgedestilleerd, en de achterblijvende vloeistof gedestilleerd bij een druk van 1 m.m. Toen werd, naast iets barnsteenzuuranhydride, eene heldere vloeistof verkregen, die evenwel geen goede analysecijfers gaf. Merkwaardig genoeg kwamen ze overeen met die van het uit het esterzout en het esterchloride door destillatie verkregen product (zie pg. 88), dus de waterstof bijna goed, de koolstof vrij wat te laag.

Bij herhaling van deze methode werd niet gedestilleerd onder den druk van 1 m.m., maar bij een druk van minder dan 0.01 m.m., verkregen door aan het apparaat te bevestigen een buis, gevuld met uitgegloeide kokosnotenkool, het apparaat te evacueeren tot 15 m.m., dan te sluiten en de koolbuis met vloeibare lucht te koelen. Bij deze destillatie kwam ook zeer weinig barnsteenzuuranhydride over, en daarna eene heldere vloeistof, en wel 40 gr. uit 70 gr. esterzout.

De elementairanalyse kwam overeen met het esteranhydride van barnsteenzuur:

0.2303 gr. gaven 0.1356 gr. H_2O
en 0.4442 gr. CO_2
0.1742 gr. gaven 0.1025 gr. H_2O
en 0.3375 gr. CO_2
Gev. H 6.54 % C 52.60 %
6.54 % 52.84 %
Voor $C_{12}H_{18}O_7$ Ber. H 6.57 % C 52.55 %

Ik vond dus de koolstof iets te hoog. Dat het lichaam ook nog niet volkomen zuiver was, bleek uit het smeltpunt. Door afkoeling in koolzuur en aether werd het product vast, smolt echter nog niet geheel constant; werd echter eenige malen het vloeibare gedeelte afgegoten, de rest weer opgesmolten, weer voor de helft vastgemaakt, en weer afgegoten, dan bleef er een product van smeltpunt 27°.

0.2002 gr. gaven 0.1177 gr. H_2O
en 0.3858 gr. CO_2
Gev. H 6.53 % C 52.55 %
Ber. H 6.55 % C 52.55 %

Dit is dus zuiver esteranhydride van barnsteenzuur.

Daarop werd weer eene vereenvoudiging der bereiding beproefd, door aan het esterzout met drogen aether in eens de aetherische oplossing van het O P Cl_3 zonder afkoeling te voegen, het mengsel te verwarmen, zoodat de aether kookte, en dit zoolang te laten doorgaan, tot de aetherische oplossing geen chloor meer bevatte. Dit gelukte in 12 uur. Daarop werd weer afgefiltreerd, geëxtraheerd,

en de aether afgedestilleerd. Residu 35 gr. uit 50 gr. esterzout., d. i. ruim 80 % der theorie.

Werd dit in ijs afgekoeld, en daarin een kristalletje van het zuivere esteranhydride gebracht, dan heeft direct kristallisatie plaats. Door uitvriezen kan nog eene zuivering worden bewerkt.

Zoo is het dus mogelijk om in twee dagen het esterzout in het esteranhydride om te zetten in goede opbrengst. Om een kristalletje te verkrijgen is afkoelen eener zeer kleine hoeveelheid in koolzuur en aether voldoende.

Eene methode, die ik niet heb uitgevoerd, doch die mij ook toeschijnt het esteranhydride te kunnen leveren, is de werking van acetylchloride op het esterzout van barnsteenzuur, waarbij eerst het gemengde anhydride van azijnzuur en zuur barnsteenzuuraethyl ontstaat, dat zich gemakkelijk zal omzetten in de eenvoudige anhydriden dier zuren.

In zeer zuiveren vorm werd het esteranhydride verkregen, door het ruwe product te overgieten met drogen petroleumaether, waarin het zeer weinig oplosbaar is, en dan zooveel drogen aether toe te voegen tot het anhydride is opgelost. Plaatst men dit mengsel in een exsiccator, die leeggezogen kan worden, dan ziet men, als men dezen evacueert, tengevolge der snelle verdamping van den aether, wat bovendien nog groote afkoe-

ling teweeg brengt, de vloeistof troebel worden. Brengt men dan een kristalletje in de vloeistof, en evacueert verder, dan kristalliseert het esteranhydride in mooi gevormde, glasheldere kristallen. Smeltpunt 28°. Sommige malen had ook op deze wijze kristallisatie plaats zonder dat een kristalletje in de vloeistof werd gebracht.

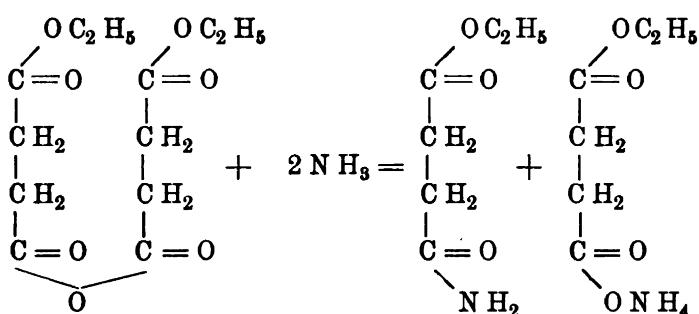
B. Eigenschappen.

Zooals uit het voorgaande volgt, is het esteranhydride van barnsteenzuur bij de gewone temperatuur eene vaste stof, van smeltpunt 28°, die in aether zeer gemakkelijk, in petroleumaether zeer moeielijk oplosbaar is. In koud water gebracht, bezinkt het daarin snel, doch wordt er niet merkbaar door aangegrepen. Na eenige minuten was de vloeistof nog volkomen neutraal; kookt men echter de stof met water, dan reageert dit snel zuur. Daar de neutrale barnsteenzure aethylester onder deze omstandigheden niet snel zuur reageert, is het voor de hand liggend aan te nemen, dat het lichaam aan zijne anhydridefunctie is aangetast, en overgegaan is in den zuren aethylester van barnsteenzuur.

Dat één molecuul twee oxaethylgroepen bevat, werd bewezen door ontleding met sterk joodwaterstofzuur volgens de methode van Zeisel.

0.2597 gr. gaven 0.4402 gr. Ag. I.
0.2900 gr. gaven 0.4910 gr. Ag. I.
Gev. 32.6 % C_2H_5O.
32.5 % C_2H_5O.
Voor 2 oxaethylgroepen in $C_{12}H_{18}O_7$
Ber. 32.8 % C_2H_5O.

Het aanwezig zijn der anhydridefunctie werd bewezen op analoge wijze, als bij het oxaalzuuresteranhydride, door de werking van droog ammoniakgas, welke reactie wordt voorgesteld door de vergelijking:



De beide producten, die dus kunnen ontstaan, zijn het amide van zuur barnsteenzuuraethyl, wat ook kan genoemd worden de aethylester van het succinaminezuur, en het ammoniumzout van het zure barnsteenzuuraethyl. Van geen der beide lichamen heb ik eene opgave in de litteratuur gevonden. Van het succinaminezuur is wel bekend de methylester met smeltpunt 89°—91°, bereid door HOOGEWERFF en VAN DORP.[1])

---

1) Rec. **18** pg. 360. (1899).

De proef werd genomen als bij het esteranhydride van oxaalzuur: een flesch van bekend volumen (1750 cc.) werd met droog ammoniakgas gevuld; daarbij liet ik zonder toetreding van lucht vloeien eene aetherische oplossing van 10.8 gr. van het esteranhydride in drogen aether. Er vormde zich direct eene witte, vaste stof, onder warmteontwikkeling, die door afkoeling met ijswater werd tegengegaan. Bij het openen der kraan bleek, dat het gas voor het grootste gedeelte, zoo niet geheel, geabsorbeerd was. Lucht, die goed gedroogd was, werd toegelaten. Den volgenden dag werd de aether afgeheveld, terwijl steeds vocht zoo goed mogelijk werd uitgesloten. Bij verdamping van den aether bleef eene witte stof achter, in den vorm van fijne naaldjes, onoplosbaar in petroleumaether. Smeltpunt 75°. Ze is niet hygroscopisch, want lag ze een dag aan de lucht, die rijk aan waterdamp was, dan veranderde het smeltpunt niet. In de flesch werd eene nieuwe hoeveelheid drogen aether gebracht; deze werd in de flesch goed omgeschud, om ook het gedeelte van het reactieproduct, dat zich aan den wand had afgezet, daarmede goed in aanraking te brengen. Na een dag werd de aether weer afgeheveld en liet ik dezen weer verdampen. Dit werd zoolang herhaald, tot bij eene hernieuwde extractie de aether geen residu na verdamping meer achterliet. Voordat dit bereikt werd moest

meermalen met eene flinke hoeveelheid aether worden geëxtraheerd, en het verkregen product is dus niet sterk in aether oplosbaar. Daar vermoed werd, dat het de aethylester van het succinaminezuur was en het correspondeerende oxaalzuurderivaat, in koud water opgelost, daaruit onveranderd te voorschijn komt, werd ook het hier verkregen lichaam in koud water opgelost, wat het gemakkelijk doet. Nadat hieraan door plaatsing in een klok boven sterk zwavelzuur het water weer was onttrokken, gaven de goed gevormde kristallen hetzelfde smeltpunt als het niet omgekristalliseerde, dus 75°.

Stikstofbepaling volgens Dumas.

0.1907 gr. gaven 16.0 c.c. N_2.
Barometerstand 748 m.m. Temperatuur 13.0°

0.1927 gr. gaven 15.9 c.c. N_2.
Barometerstand 779 m.m. Temperatuur 18.0°

Gev. N. 9.71 %
9.72 %
Voor $C_6H_{11}O_3N$ Ber. N. 9.66 %

Koolstof-waterstof-bepaling

0.1904 gr. gaven 0.1314 gr. H_2O.
0.3465 gr. CO_2.
Gev. H 7.67 % C 49.63 %
Voor $C_6H_{11}O_3N$ Ber. H 7.59 % C 49.66 %

Het eene reactieproduct heeft dus de samenstelling van den aethylester van succinaminezuur, en smelt lager dan de correspondeerende methylester.

Wat het andere reactieproduct betreft, reeds eenmaal was gemerkt, toen iets ervan was medegevoerd met de aetherische oplossing van den aethylester van succinaminezuur, dat het zeer hygroscopisch was. Bij 't openen der flesch bleek dit dan ook in zeer sterke mate het geval te zijn. In een vacuumexsiccator geplaatst boven phosphorpentoxyde werd het gedeelte, dat was vervloeid, niet weer vast. Ik zag dan ook geen kans er eene elementairanalyse van uit te voeren, doch heb toch het bewijs kunnen leveren, dat het is het ammoniumzout van den zuren ester van barnsteenzuur. In de eerste plaats was het een lichaam, dat in de kou met sterke KOH oplossing overgoten, ammoniakontwikkeling gaf, gemakkelijker dan een amide dit onder dergelijke omstandigheden doet. Dat het een derivaat was van den zuren ester van barnsteenzuur, bleek hieruit, dat het, opgelost in weinig water, met eene geconcentreerde oplossing van zilvernitraat gaf een wit praecipitaat, dat scherp afgezogen, met weinig water gewasschen en gedroogd boven gesmolten chloorcalcium, een zilvergehalte bleek te hebben, overeenkomende met dat van het zilverzout van het genoemde esterzuur.

0.1760 gr. gaven 0.0750 gr. Ag.
0.1358 gr. gaven 0.0579 gr. Ag.
Gev. Ag. 42.62 °/₀ →

Gev. Ag. 42.62 %
42.64 %
Voor $C_6H_9O_4Ag$. Ber. Ag. 42.69 %

Ter vergelijking met dit zilverzout werd getracht het te bereiden door dubbele ontleding van aethylnatriumsuccinaat en zilvernitraat in geconcentreerde waterige oplossing. Ook hier ontstond eveneens een wit praecipitaat, dat als boven behandeld en geanalyseerd bleek een evengroot zilvergehalte te hebben.

0.3570 gr. gaven 0.1527 gr. Ag.
0.2861 gr. gaven 0.1223 gr. Ag.
Gev. Ag. 42.77 %
42.75 %
Voor $C_6H_9O_4Ag$. Ber. Ag. 42.69 %

Dit zilverzout wordt door het zonlicht snel donker gekleurd; bij toevoeging van water aan het witte zout gaat alles in oplossing, wat voor een zilverzout opmerkelijk is. Deze oplossing, boven zwavelzuur geplaatst, geeft lange naalden. Door alkohol wordt in de waterige oplossing van het zout een gering praecipitaat gevormd.

Uit het bovenstaande blijkt dus, dat door dubbele ontleding van het verkregen hygroscopische product met zilvernitraat eene verbinding ontstaat, van dezelfde samenstelling en eigenschappen als ontstaat uit het aethylnatriumsuccinaat onder dezelfde omstandigheden. Dit product moet dus zijn een derivaat van den zuren aethylester van barnsteenzuur, en daar het een ammoniakderivaat daarvan is, doch niet het amide, dat tevoren werd beschreven, kan het m. i.

niet anders zijn dan het ammoniumzout van dit zuur.

Vergelijkt men dit ammoniumzout met het ammonium-zout van aethyloxaalzuur, dan valt op de groote toename der hygroscopiciteit. Terwijl we vroeger reeds wezen (pg. 20) op de toename daarvan, als we vergeleken aethylkaliumoxalaat en aethylkaliummalonaat, (waar we weliswaar vergeleken een derivaat van een zuur met een even en van één met een oneven aantal C atomen, wat ook van invloed kan zijn), schijnt m. i. gerechtvaardigd de bewering, dat in esterzouten van de verzadigde tweebasische zuren de hygroscopiciteit toeneemt met het aantal C atomen.

Uit het bovenstaande volgt dus, dat het esteranhydride van barnsteenzuur, met ammoniakgas behandeld, naast elkaar geeft het amide van den zuren aethylester van barnsteenzuur en het ammoniumzout daarvan. Het oorspronkelijke lichaam moet dus geweest zijn het anhydride van dien zuren ester.

Verder werd nog een onderzoek ingesteld naar de ontledingsproducten, die uit dit esteranhydride ontstaan bij destillatie onder den druk van één atmospheer. Aanvankelijk werd gedacht aan de mogelijkheid, dat uit het esteranhydride zouden ontstaan het anhydride van barnsteenzuur en de neutrale ester. Wel ontstaan deze beide stoffen bij de destillatie, doch niet quantitatief. Er hebben waarschijnlijk condensatieprocessen

plaats, waardoor producten ontstaan, die bij verwarming niet onontleed zijn te destilleeren, doch daarbij onder gedeeltelijke verkoling uiteenvallen. Onderwerpt men de overgegane producten aan eene hernieuwde destillatie, dan heeft weer verkoling, hoewel in mindere mate plaats. Na 4 maal destilleeren trad verkoling niet meer op. Het kleurlooze destillaat, op deze wijze verkregen, was voor een groot deel barnsteenzuuranhydride, en bevatte ook, hoewel in zeer kleine hoeveelheid, den neutralen ester. De scheiding van deze twee producten door gefractionneerde destillatie was mij, daar ik geene groote hoeveelheid had, zeer moeielijk. Ter vergelijking heb ik samengevoegd barnsteenzuuranhydride en den neutralen ester, en dit mengsel gedestilleerd. Ook hier bleek de scheiding moeilijk langs dezen weg. Bovendien bleef een deel van het anhydride in den ester opgelost. Doch gemakkelijk waren deze twee lichamen te scheiden door bij het mengsel drogen petroleumaether te voegen; het opgeloste anhydride slaat dan neer, de ester blijft opgelost. Door filtreeren en afdestilleeren van den petroleumaether blijft over eene vloeistof, die constant kookt bij 217°—218°.

Deze scheidingsmethode werd toegepast op het mengsel van ontledingsproducten van het esteranhydride, en op deze wijze werd ook een constant kokende vloeistof van kookpunt 217°—218° verkregen, in zeer kleine hoeveelheid.

Het esteranhydride van barnsteenzuur is dus bij den druk van één atmospheer niet onontleed te destilleeren. Als ontledingsproducten vormen zich barnsteenzuuranhydride in vrij groote, de neutrale aethylester van barnsteenzuur in kleine hoeveelheid, terwijl bovendien producten ontstaan, die bij verhitting voor een deel verkolen, en waarschijnlijk hun ontstaan te danken hebben aan condensatieprocessen.

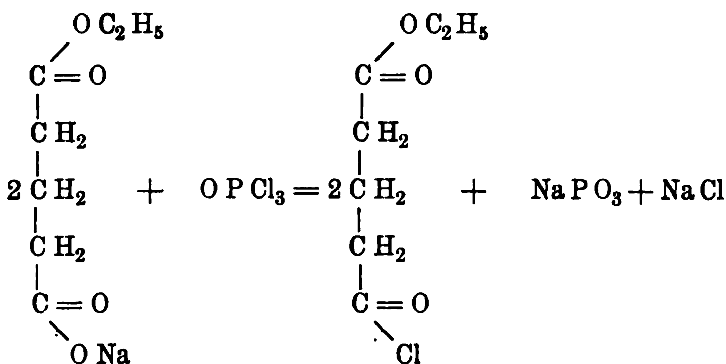
IV. Esteranhydride van Glutaarzuur.

A. Bereiding.

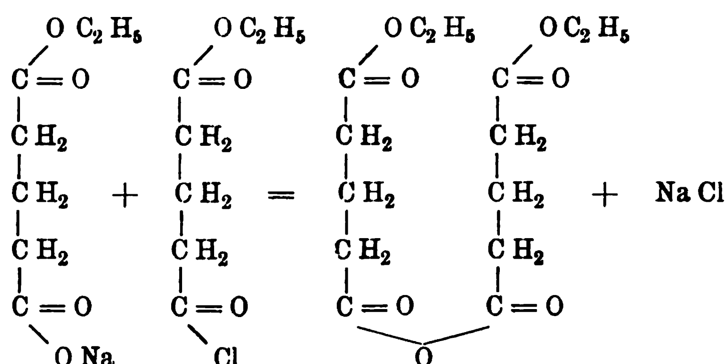
Nadat de bereidingswijzen van het esteranhydride van barnsteenzuur nauwkeurig waren bestudeerd, omdat verwacht werd, dat bij het glutaarzuur de reacties evenals bij het barnsteenzuur zouden verloopen, werd tot bereiding van het esteranhydride van glutaarzuur de methode gevolgd, die bij het barnsteenzuur tot de beste resultaten had geleid. Want hoewel zeer bereidwillig eene ruime hoeveelheid glutaarzuur ter mijner beschikking werd gesteld, vond ik het noodig, in verband met den hoogen prijs van dit uitgangsmateriaal, er zoo weinig mogelijk van te gebruiken.

Ter bereiding werden in een rondbodemkolf met opgeslepen stijgbuis, van koeler en chloorcalciumbuisje voorzien, gebracht 27 gr. aethylnatriumglutaraat; daarbij werden

ongeveer 200 c. c. drogen aether gegoten en vervolgens werd eene oplossing van 5.69 gr. uitgefractionneerd phosphoroxychloride in 25 c. c. aether toegevoegd. Dit mengsel werd op een waterbad verwarmd, zoodat de aether zacht kookte, en dit koken werd zoolang voortgezet, tot de aetherische heldere oplossing chloorvrij was. Dit was na 12 uur het geval. De reactie, die plaats had gehad, moet worden voorgesteld, zooals bij de analoge bereidingswijze van esteranhydriden van andere tweebasische zuren, door twee vergelijkingen, waarvan de eene de vorming van het esterchloride aangeeft:



en de tweede de werking voorstelt van het gevormde chloride op het niet omgezette zout, waardoor het esteranhydride ontstaat.



Nadat de vloeistof chloorvrij was, werd zij afgefiltreerd, het residu met aether tweemaal geëxtraheerd, en van de vereenigde aetherische oplossingen werd de aether afgedestilleerd. Op deze wijze bleven achter 11 gr. van eene kleurlooze vloeistof. Een klein deel, in een mengsel van koolzuur en aether gebracht, kristalliseerde direct. De rest, in ijs afgekoeld, werd, toen hierin een kristalletje werd gebracht, geheel vast. Het smeltpunt van het verkregen product, bepaald door den thermometer in de vloeistof te plaatsen, bleek te zijn 7°—8°. Werd een deel vastgemaakt, en het niet uitgevrorene afgegoten, dan bleken het residu en het afgeschonken gedeelte beide het smeltpunt 7°—8° te bezitten. Eigenaardig is, dat ik hier hetzelfde smeltpunt vond als bij het esteranhydride van oxaalzuur.

De elementairanalyse van het zoo verkregen product gaf aan een waterstof- en koolstofgehalte, overeenkomende

met die van het gezochte esteranhydride van glutaarzuur.

	0.2272 gr. gaven	0.1495 gr. H_2O	
	en	0.4612 gr. CO_2	
	0.2219 gr. gaven	0.1468 gr. H_2O	
	en	0.4515 gr. CO_2	
	Gev.	H 7.31 °/o	C 55.4 °/o
		7.35 °/o	55.5 °/o
Voor $C_{14}H_{22}O_7$	Ber.	H 7.28 °/o	C 55.6 °/o

B. Eigenschappen.

Bij de bereiding werd reeds gezegd, dat het esteranhydride van glutaarzuur eene kleurlooze vloeistof is, zeer oplosbaar in aether, met smeltpunt 7°—8°. Bij een onderzoek, of het lichaam zich onder den druk van 15 m.m. onontleed liet destilleeren, heb ik gevonden, dat na destillatie het spec. gew., het smeltpunt en de brekingsindex niet waren veranderd, dus dat het lichaam niet was ontleed. Het kookpunt is bij dien druk 150°.

Het aantal oxaethylgroepen werd bepaald zooals bij de andere esteranhydriden is geschied.

0.3103 gr. gaven 0.4797 gr. Ag I		
0.3076 gr. gaven 0.4750 gr. Ag I		
Gev.	29.7 °/o	C_2H_5O.
	29.7 °/o	C_2H_5O.
Voor 2 C_2H_5O in $C_{14}H_{22}O_7$ Ber.	29.8 °/o	C_2H_5O.

Het spec. gew. werd bepaald van een uitgevroren en van een bij 15 m.m. gedestilleerd gedeelte.

I uitgevroren gedeelte

Temperatuur 13.5°

Gewicht pyknometer met esteranhydride 8.4638 gr.
„ „ „ evenveel water 8.3175 gr.
„ „ 7.1516 gr.

$$S.G. \frac{13.5}{4} = 1.1248$$

II gedestilleerd gedeelte

Gewicht pyknometer met esteranhydride 8.4631 gr.
„ „ „ evenveel water 8.3175 gr.
„ „ 7.1516 gr.

$$S.G. \frac{13.5}{4} = 1.1242$$

Gemiddeld hieruit $S.G. \frac{13.5}{4} = 1.1245$.

Het brekend vermogen werd met hetzelfde apparaat bepaald als bij het correspondeerend oxaalzuurderivaat, en ook bij 20.°0 en 25.°0.

Temperatuur 20.°0

I uitgevroren gedeelte

waargenomen werd i = 47° 19′

$$n_D = 1.44471$$

II gedestilleerde gedeelte

waargenomen werd i = 47° 20′

$$n_D = 1.44461$$

Gemiddeld hieruit:
$n_D = 1.44466$

Temperatuur 25.°0

I uitgevroren gedeelte
waargenomen i = 47° 38′
$n_D = 1.44280$

II gedestilleerd gedeelte
waargenomen i = 47° 39′
$n_D = 1.44270$

Gemiddeld hieruit:
$n_D = 1.44275$

Daar ik meende te mogen verwachten, dat de ontleding van het esteranhydride van glutaarzuur door verhitting wel zou verloopen, zooals bij dat van het barnsteenzuur is gebleken, waar naast een gedeeltelijke gecompliceerde omzetting, die tot verkoling aanleiding gaf, vrij veel barnsteenzuuranhydride en weinig van den barnsteenzuren aethylester ontstond, en ik dus ook hier de ontleding niet door eene eenvoudige vergelijking zou kunnen voorstellen, heb ik dit proces achterwege gelaten.

HOOFDSTUK V.

Bespreking der resultaten.

Uit de onderzoekingen, door mij gedaan, en in het voorafgaande gedeelte beschreven, meen ik allereerst de conclusie te mogen trekken, dat in het algemeen gezegd eenvoudige esteranhydriden van organische tweebasische zuren bestaanbare lichamen zijn. Het feit, dat het mij niet gelukt is dit derivaat van het malonzuur te verkrijgen, mag m. i. niet als argument tegen dit besluit worden aangevoerd. Dat waarschijnlijk de $>CH_2$ groep in het malonzuurderivaat niet bestendig is naast de anhydridefunctie, wat uit een onderzoek naar de esteranhydriden van dialkylmalonzuren zou kunnen blijken, welk onderzoek ik tot mijn spijt nog niet heb kunnen beginnen, en dus dit lichaam misschien alleen onder zeer bijzondere omstandigheden, bv. bij zeer lage temperatuur te verkrijgen is, waaronder toch vele reacties, ook intramoleculaire, vertraagd worden, zegt niets aangaande de bestendigheid van esteranhydriden van andere tweebasische zuren, waarin zulk

eene bijzonder geplaatste $>CH_2$ groep niet voorkomt. En vergelijken we hiermede bv. zuurchloriden, dan zal toch uit de onbestendigheid van het zuurchloride van het mierenzuur niet worden geconcludeerd, dat zuurchloriden in het algemeen niet bestaanbaar zijn. Doch ik meen verder te mogen gaan, en te mogen zeggen, dat het waarschijnlijk niet alleen tweebasische, maar ook meerbasische zuren zijn, waarvan esteranhydriden kunnen worden gemaakt, waarbij zich dan allerlei variaties kunnen voordoen, bv. kan een vierbasisch zuur een stof opleveren, die tweemaal ester en bovendien nog anhydride is, en kan de anhydridevorming intra- of intermoleculair plaats hebben.

Wat de vormings- en bereidingswijzen betreft, zoo is gebleken, dat de methode, die door de eenvoudigste vergelijking wordt voorgesteld, nl. de inwerking van een esterchloride met een esterzout, tot het esteranhydride voert, maar niet de verkieslijkste weg is, omdat ze eene afzonderlijke bereiding van het zuurchloride vereischt, die niet altijd vlug en met goede opbrengst verloopt. Ze werd uitgevoerd bij aanwezigheid van drogen aether om temperatuursverhooging te voorkomen.

Gaat men uit van phosphoroxychloride en een esterzout, en wel in zoodanige verhouding, dat op één molecuul van het chloride niet minder dan vier mole-

culen van het zout aanwezig zijn, dan omgaat men de afzonderlijke bereiding van het esterchloride, welk chloride eerst wel zal ontstaan, maar direct kan werken op het nog niet aangetaste zout, een kunstgreep dus, die door GERHARDT reeds bij de bereiding van zuuranhydriden van eenbasische zuren werd toegepast. De werking van O P Cl_3 op een esterzout verliep bij mij, bij aanwezigheid van eene flinke hoeveelheid aether, reeds in de kou, doch zonder nadeel werd de reactie versneld door de temperatuur van het mengsel op de kooktemperatuur van den aether te brengen. En bovendien bleek de druppelsgewijze toevoeging van het chloride niet noodzakelijk; al het chloride kan direct worden toegevoegd. Deze methode munt dus uit door groote eenvoudigheid en verloopt vlug; ze stelt ons in staat het esteranhydride van oxaalzuur b.v. minstens even gemakkelijk te bereiden als het esterchloride van dat zuur. Daar het voor vele reacties, b.v. voor de bereiding van oxamaethaan, evengoed te gebruiken zou zijn als het esterchloride, is dit van belang.

Het is hier misschien de plaats, eens iets uitvoeriger uit te weiden over de resultaten, verkregen bij de werking van phosphoroxychloride op esterzouten, en de conclusie, die daaruit kan worden getrokken. Van de werking dezer beide lichamen op elkaar heeft

men dikwijls gebruik gemaakt om esterchloriden te verkrijgen, zooals ik reeds aangaf bij de esterchloriden van oxaalzuur en barnsteenzuur, maar deze reactie is niet tot die twee zuren beperkt gebleven. Steeds heeft het mij verwonderd gedurende dit onderzoek, dat men niet dadelijk, nadat deze reactie als vormingswijze voor chloriden was toegepast, die toepassing heeft uitgebreid tot de vorming van esteranhydriden. Reeds GERHARDT [1]) in zijne mededeeling, waarin hij de bereidingswijze van zuurchloriden uit alkalizouten en phosphoroxychloride beschrijft, wijst er met nadruk op, dat we in de werking van O P Cl_3 op zouten een hulpmiddel van waarde hebben ter verkrijging van „watervrije zuren", de lichamen, die wij tegenwoordig zuuranhydriden noemen. Om het acetylchloride van phosphoroxychloride te bevrijden raadt hij aan het eenige malen over kaliumacetaat te destilleeren, doch wijst er tevens op, dat men deze reactie niet noodeloos te dikwijls moet herhalen, omdat anders een te groot gedeelte van het acetylchloride in het „watervrije zuur" overgaat.

Wat zou dus meer voor de hand hebben gelegen dan dat zij, die de werking van O P Cl_3 op een esterzout gebruikten ter verkrijging van een esterchloride, dezelfde uitbreiding hieraan hadden gegeven als GERHARDT voor

---

1) Ann. 87. pg. 64 (1853).

eenvoudige zuurchloriden deed. Hiervan heb ik evenwel niets gelezen.

Afgezien van het feit, dat zij niet van de esteranhydriden der tweebasische zuren spreken, moeten zij ze toch in meer of minder groote hoeveelheid gevormd hebben bij de bereiding der esterchloriden; daar zij niet aan het bestaan ervan schijnen gedacht te hebben en bovendien misschien niet de hulpmiddelen gehad zullen hebben, die ter afscheiding noodig zijn, is deze achterwege gebleven. En bij sommige onderzoekers moet juist de gevormde hoeveelheid esteranhydride vrij groot zijn geweest, omdat zij hunne proeven zóó inrichtten, dat de geschikte omstandigheden gegeven waren tot het ontstaan van dit lichaam. Velen toch geven op bij het esterzout te hebben laten druppelen het chloride, en wel zooveel, dat zij ten slotte samen lieten reageeren twee moleculen van het zout met één molecuul $OPCl_3$. Daar de werking van een esterchloride op een esterzout, bij gewone temperatuur en als eene hoeveelheid aether aanwezig is om groote temperatuursverhooging te voorkomen, langzamer verloopt dan de omzetting van het esterzout in het esterchloride door $OPCl_3$, wijl het anders onmogelijk zou zijn esterchloriden op deze wijze te bereiden, terwijl de ondervinding het tegendeel heeft geleerd, zijn op het oogenblik, dat een gedeelte van de aangewende hoeveelheid $OPCl_3$

is verbruikt, en esterchloride heeft gegeven, dit esterchloride en het nog niet aangetaste zout naast elkaar aanwezig en zal dus, zooals de gedane onderzoekingen hebben bewezen, het esteranhydride moeten ontstaan. Zoo zal dus de opbrengst van het esterchloride worden verkleind. Waarom dus bij de bereiding van het esterchloride van barnsteenzuur door MICHAELIS en HERMENS[1]) uit O P Cl_3 en aethylnatriumsuccinaat slechts 37 % der theoretische opbrengst wordt verkregen, is hiermede verklaard. En tevens is het twijfelachtig of de vorming van het barnsteenzuuranhydride, dat zij verkregen, moet worden toegeschreven aan ontleding van het esterchloride, daar ik heb bewezen, dat ook het esteranhydride bij verwarming het anhydride geeft. Ik bestrijd hiermede niet hunne opmerking, dat het zuivere chloride bij destillatie, zelfs in vacuo, zich voor een klein deel splitst in $C_2 H_5 Cl$ en barnsteenzuuranhydride, wat ik zelf ook heb waargenomen.

Nu ligt ook voor de hand, hoe de methode moet worden gewijzigd om de vorming van esteranhydride zoo gering mogelijk, de opbrengst van esterchloride zoo groot mogelijk te maken. Men moet zorgen, dat het niet aangegrepen zout zoo weinig mogelijk in aanraking is met het chloride, hetgeen men

---

[1]) Ber. **25** pg. 2747 (1892).

bereikt door het O P Cl_3 eerst in de kolf te brengen, en langzaam het zout toe te voegen op de wijze, zooals dat bij het esterchloride van barnsteenzuur (pag. 41) is beschreven, en wat ook reeds bij de vorming van zuurchloriden van éénbasische zuren is aangewend. Verder blijkt uit het feit, dat het mij gelukte met iets meer dan 4 mol. esterzout op 1 mol. O P Cl_3 eene chloorvrije oplossing te verkrijgen, dat niet 6 mol. van een alkalizout noodig zijn om tot een zuuranhydride langs dezen weg te komen, zooals GERHARDT (l. c.) meende, doch 4, in overeenstemming met de conclusie, tot welke GEUTHER [1]) kwam door zijne onderzoekingen.

De vorming van een esteranhydride door de werking van een esterzout met acetylchloride, door mij bij het oxaalzuur met goed gevolg toegepast, zou, bij zoo laag mogelijke temperatuur uitgevoerd, en nadat de aether afgedestilleerd was, ook bij zoo gering mogelijke temperatuursverhooging, tot een gemengde anhydride kunnen voeren, als men het residu sterk ging afkoelen, inplaats van het aan eene gefractionneerde destillatie te onderwerpen. Zoo zou opnieuw een onderzoek kunnen worden gedaan naar de bestendigheid van het gemengde anhydride van aethyloxaalzuur en azijnzuur.

Wat de eigenschappen der esteranhydriden, die ik

---

1) Ann. 123 pg. 113 (1862).

heb bereid, aangaat, zoo wil ik eerst wijzen op de smeltpunten. Het smeltpunt van het oxaalzuurderivaat is 7°—8°, van het barnsteenzuurderivaat is het 28° en van het glutaarzuurderivaat 7°—8°. Deze kunnen vergeleken worden, omdat de alkylgroep der esterfunctie in alle drie dezelfde is, nl. de aethylgroep. Om vergelijkbare lichamen te hebben is juist voor deze gelijkheid gezorgd. Bij de derivaten van barnsteenzuur en glutaarzuur zien we ook weer het verschijnsel, wat we zoo dikwijls zien, dat zuren of derivaten van zuren met een even aantal koolstofatomen hooger smelten dan de analoge derivaten van het correspondeerende zuur met een koolstofatoom meer. In het eenvoudigste geval zien we dit bij de hoogere vetzuren en ook de smeltpunten der anhydriden van barnsteenzuur en van glutaarzuur toonen zulk een verschil. Zoo zal dan ook volgens mijne verwachting het esteranhydride van malonzuur, als het is gelukt dit lichaam te verkrijgen, lager smelten dan het esteranhydride van oxaalzuur.

Verder is er eene opvallende overeenkomst in de verschillen der smeltpunten van den neutralen aethylester van oxaalzuur en van het esteranhydride van dat zuur aan den eenen kant, en der smeltpunten van den neutralen aethylester van barnsteenzuur en het correspondeerende esteranhydride, zooals het volgende tabelletje leert.

Smp. diaethyloxalaat (volgens FRANCHIMONT en ROUFFAER [1])	—41°	verschil 48.5°
Smp. esteranhydride van oxaalzuur . .	+ 7.5°	
Smp. diaethylsuccinaat (volgens B. v. SCHNEIDER [2]) . . .	—20.8°	verschil 48 8°.
Smp. esteranhydride van barnsteenzuur .	+28°	

Gaat dit verschil ook door bij andere esteranhydriden, dan moet het smeltpunt van het esteranhydride van malonzuur liggen bij —1°, daar VON SCHNEIDER (l. c.) opgeeft voor het smeltpunt van diaethylmalonaat —49.8 en dan is het smeltpunt van diaethylglutaraat, waarvan ik geene opgave heb gevonden, —41 °, dus gelijk aan dat van het diaethyloxalaat.

De vergelijking van het spec. gew. der esters en der esteranhydriden van de verschillende zuren levert niet zulk een treffend verschil op. Wel is het spec. gew. van het esteranhydride van oxaalzuur grooter dan dat van den neutralen ester daarvan, en hetzelfde geldt van de derivaten van glutaarzuur, doch de verschillen zijn niet gelijk.

De werking van ammoniak op de esteranhydriden werd toegepast om de anhydridefunctie te bewijzen en leverde de gewenschte resultaten. Daarbij bleek tevens, dat de werking van NH_3 op een lichaam, dat tegelijk ester en anhydride is, begint bij de anhydridefunctie. Dit had ik ook verwacht, daar b.v. de vorming van

1) Rec. **18** pg. 338 (1894).
2) Z. f. Physik. Ch. **28** pg. 233 (1897).

acetamide uit NH_3 en azijnzuuranhydride bij de gewone temperatuur vlugger verloopt, dan uit NH_3 en aethylacetaat, doch mogelijk ware geweest, dat de aanwezigheid der beide groepeeringen in hetzelfde molecuul tot afwijking aanleiding had gegeven. Sporen van andere reactieproducten, aan de mogelijkheid waarvan ik gedacht had, hoewel ik zoo goed mogelijk twee moleculen NH_3 met één molecuul esteranhydride heb samengebracht, heb ik niet gevonden. Dat het esterammoniumzout, hetgeen o.a. ontstond, niet verder met NH_3 reageerde, was onder de omstandigheden, waaronder ik werkte, te verwachten. Het slaat direct neer, daar het in aether onoplosbaar is. Doch het esteramide, dat voor een deel in aether opgelost blijft, had verder kunnen reageeren en het oxaalzuurderivaat b.v. had oxamide kunnen geven, wat niet het geval is geweest, daar het reactieproduct geheel in water oplosbaar was. Of het ontstaat uit het esteramide van oxaalzuur in aetherische oplossing door er bij de gewone temperatuur NH_3 in te leiden, heb ik niet onderzocht.

De ontleding der esteranhydriden door destillatie onder den druk van één atmospheer verloopt niet zeer eenvoudig. Bij het oxaalzuurderivaat gaat ze verschillend als men de temperatuur zoo laag mogelijk houdt, b.v. 150°—160°, of snel opvoert tot 240° en daarboven.

In de eerste ontleding, die bij 150° reeds begint, dus

slechts weinig boven de temperatuur, waarbij ik het onder den druk van 16 m.m. heb overgehaald, heb ik geen voldoend inzicht. Er ontstaan CO_2, C O en de aethylester van mierenzuur; bovendien heeft er verkoling plaats. CO_2 ontwijkt in eene hoeveelheid, die correspondeert met iets minder dan 2 mol. op 1 mol. esteranhydride, CO, dat niet in den beginne ontstaat, slechts in kleine hoeveelheid, minder dan één molecuul op één molecuul van het esteranhydride.

Hoe ik het ontstaan dezer ontledingsproducten moet verklaren, is mij niet duidelijk. Het H atoom van het mierenzuur moet noodzakelijk van eene alkylgroep afkomstig zijn, en dit wijst op eene diepergaande ontleding, waarmede misschien de verkoling in verband is te brengen.

De ontleding bij eene temperatuur, die zoo snel mogelijk tot 240° wordt opgevoerd, verloopt eenvoudiger, hoewel er bijproducten zijn ontstaan, die allerminst verwacht waren. Eén molecuul CO_2 ontstond, en daarnaast de diaethylester van mesoxaalzuur. We hebben hier dus het eigenaardige, dat eene anhydridefunctie door eenvoudige verhitting op niet zeer hooge temperatuur CO_2 afsplitst en eene ketonfunctie levert. Een analogon hiervan is mij niet bekend. De opbrengst van den geelgroenen ester is zoo groot, dat deze methode om het lichaam te verkrijgen, te verkiezen is boven den in de

litteratuur aangegeven weg uit het acetylderivaat van den diaethylester van tartronzuur met broom (CONRAD en BRÜCKNER[1]).

Daarnaast ontstaat een product, dat volgens de elementairanalyse blijkt te bezitten een gehalte aan koolstof, waterstof en zuurstof, overeenkomende met dat van genoemden geelgroen gekleurden ester, doch met dubbel molecuulgewicht. Of dit direct bij de ontleding ontstaat, of secundair uit den diaethylester van mesoxaalzuur, kan ik niet met zekerheid zeggen; opvallend was echter, dat het bij eene ontleding van het esteranhydride van oxaalzuur door verwarming werd gevonden in de bij 240° overgegane vloeistof, terwijl het kookt bij 16 m.m. bij 220°, dus òf meegesleept is door den ester van mesoxaalzuur, hetgeen ik niet waarschijnlijk acht, daar de kookpunten nog al veel verschillen, òf bij herhaalde destillatie van het verkregen product daaruit is ontstaan.

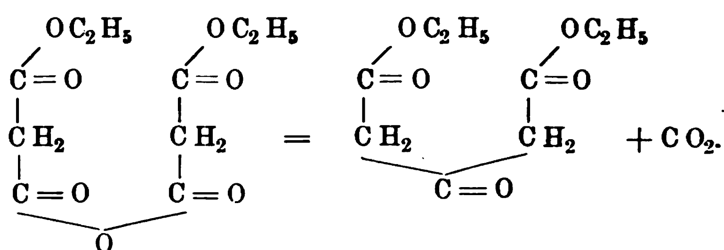
Bovendien bleek de eerstgenoemde, bij 150° beginnende ontleding ook nog te hebben plaats gehad, daar eene kleine hoeveelheid van den mierenzuren aethylester werd opgevangen.

Toen deze resultaten bij het oxaalzuurderivaat waren verkregen, werd afgevraagd, of de mislukking der proe-

---

[1]) Ber. **24** pg. 3000 (1891).

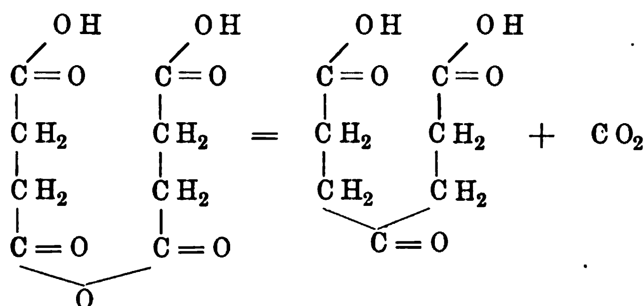
ven bij het malonzuur niet in verband gebracht konden worden met eene dergelijke ontleding; of misschien, als het esteranhydride was ontstaan, ook daaruit CO_2 was gegaan, in welk geval de diaethylester van acetondicarboonzuur zou gevormd zijn, volgens de vergelijking:



De zure reactie der verkregen vloeistoffen en de vorming van azijnzuur in plaats van azijnzuuranhydride bij de werking van het kaliumesterzout met acetylchloride, wijzen daarop evenwel niet, de violetkleuring met ijzerchloride daarentegen wel. Deze heeft plaats, zoowel bij het uit $OPCl_3$ en aethylkaliummalonaat als bij het uit acetylchloride en dit zout verkregen product en bijna even sterk als bij den zuiveren ester van acetondicarboonzuur. Ze treedt niet op bij den ester van malonzuur.

Eene dergelijke ontleding, nl. het verlies van CO_2 uit eene anhydridefunctie, waardoor een keton ontstaat, schijnt mij ook te kunnen verklaren de vorming van het acetondiazijnzuur uit barnsteenzuur door verhitting

gedurende langen tijd, zooals VOLHARD[1]) beschrijft, waarbij dan evenwel moet worden aangenomen, dat eerst het barnsteenzuur een anhydride geeft tusschen twee moleculen onder verlies van één molecuul water, welk lichaam daarna onder uittreding van één molecuul CO_2 overgaat in acetondiazijnzuur



wat dan verder nog een molecuul water kan verliezen en overgaan in het door VOLHARD genoemde dilacton.

Is dit inderdaad het geval, dan zou bij de verhitting van het barnsteenzuur-esteranhydride de ester van dit acetondiazijnzuur kunnen ontstaan; daar ik nog al sterk verwarmd heb, heb ik dit lichaam misschien ontleed — ik heb het in elk geval niet gevonden.

Misschien is zoo ook te verklaren het ontstaan van palmiton $(C_{15}H_{31})_2\,C = O$, door verhitting van palmitinezuur met P_2O_5 en van stearon $(C_{17}H_{35})_2\,C = O$ uit stearinezuur onder dezelfde omstandigheden, waarbij dan

1) Ann. **258** pg. 206 (1889).

eerst de vorming van de anhydriden dezer zuren moet worden aangenomen. De wijze, waarop de reactie verloopt, zooals door KIPPING[1]) wordt beschreven, wijst hierop. Is nl. de ontledingstemperatuur bereikt, dan heeft plotseling eene snelle ontwikkeling van CO_2 plaats; deze is echter in enkele minuten afgeloopen, dus juist zooals ik bij de ontleding van het esteranhydride van oxaalzuur heb gemerkt.

Eene dergelijke ontleding kan ook de oorzaak zijn van de slechte opbrengst van barnsteenzuuranhydride uit barnsteenzuur door verwarming met $P_2 O_5$.

Dat bij glutaarzuur het hier besproken verschijnsel ook zal optreden, lijkt me waarschijnlijk. Proeven in die richting heb ik evenwel nog niet gedaan.

---

1) Journ. Chem. Soc. 57, pg. 538 en 985 (1890).

HOOFDSTUK VI.

Enkele opmerkingen over destillatie onder verminderden druk.

Gedurende het in 't voorgaande beschreven onderzoek is vele malen toegepast eene destillatie in vacuo, en ik stel er prijs op iets mede te deelen over de wijze, waarop dit vacuum werd verkregen en de voor- en nadeelen, er aan verbonden.

Slechts enkele malen maakte ik gebruik van eene destillatie onder den druk, met eene waterstraalpomp verkregen, die, afhangende van de temperatuur van het water, varieerde van 10—20 m. m. Deze methode is echter genoeg bekend. Dat eene capillair uitgetrokken buis waardoor een zwakke stroom lucht of ander gas in den toestel wordt gezogen, hierbij uitstekende diensten bewijst, daar de regelmatige destillatie er door bevorderd wordt, is sedert lang bekend en toegepast.

Bij het eerste deel van mijn onderzoek werd meestal gewerkt met eene waterkwikpomp, waarmede men wel is waar in staat is een lagen druk te verkrijgen, doch soms eerst na langen tijd, dikwijls na dagen, door vochtigheid van het apparaat of ook omdat soms sporen

van aether of eene dergelijke stof, die door de te destilleeren vloeistof sterk werden vastgehouden, moesten worden weggevoerd. Hierbij miste ik dikwijls het nut van de capillair, en zal ik zeker, als ik nog meer met eene waterkwikpomp moet werken, deze trachten in zoodanig fijn uitgetrokken vorm aan te brengen, dat de toevoer van lucht er door zeer klein is. Mocht het vallende kwik dan nog niet in staat blijken de alzoo toegevoerde lucht snel genoeg weg te voeren, dan zou ik willen beproeven aan den anderen kant van de capillaire buis den druk te verlagen tot b.v. 15 m. m. door met de waterstraalpomp er aan te zuigen. Dan zal toch zeker de hoeveelheid lucht, die wordt toegevoerd, zeer klein zijn.

Door plaatsing van een apparaat ter bereiding van vloeibare lucht in ons laboratorium en door de toepassing; die van de lage temperatuur van zulke lucht kan worden gemaakt, is het gebruik van de kwikpomp alhier op den achtergrond geraakt: het is vervangen door de methode, waarop door DEWAR[1]) in 1904 is gewezen, nadat hij reeds in 1874 op het verschijnsel, waarop het principe berust, had opmerkzaam gemaakt, nl. het groote absorptievermogen van goed uitgegloeide kool, dat bij afkoeling nog grooter wordt. Dit principe is dus zeer eenvoudig en evenzoo de toepassing. Want

---

[1]) Proc. Roy. Soc. 1904.

wordt aan eene destilleerkolf met ontvanger eene buis aangebracht, die goed uitgegloeide kool bevat (ik gebruikte steeds kool, verkregen door verhitting van den bast van kokosnoten — anderen bevelen aan bloedkool), en verbindt men deze met de waterluchtpomp, en evacuëert den toestel tot 15 m. m. druk, dan verkrijgt men, als door eene kraan het apparaat wordt gesloten en om de buis met kool een vacuumglas met vloeibare lucht wordt gezet, in 5 minuten een druk van $^1/_{100}$ m. m. of lager. Men doet evenwel goed gedurende het zuigen met de waterstraalpomp de kool met de vrije vlam te verhitten tot ongeveer 200°. Eindigt men hiermee op het oogenblik, dat de toestel wordt gesloten, dan zal door langzame afkoeling van de kool ook reeds lucht geabsorbeerd worden en de druk daalt lager dan die, welke met de waterluchtpomp was verkregen. Om dit te kunnen controleeren, is een gewone kwikmanometer noodig. *Fig. 1* der hier bijgevoegde plaat is eene afbeelding van een apparaat, dat in vele opzichten met het hierboven bedoelde overeenstemt. *A* stelt voor eene destilleerkolf, *B* een ontvanger, die afgekoeld kan worden met een afkoelend mengsel, zoo noodig met vloeibare lucht. *D* is de buis met kool, terwijl *b* den toestel kan afsluiten, nadat hij eerst door de waterstraalpomp, zooals het pijltje aangeeft, is leeggezogen. Op de in kolf *A* aangebrachte capillaire buis kom ik later terug. Daar koeling

van *B* met vloeibare lucht bezwaar heeft, ten eerste, omdat door condensatie van den aangevoerden damp veel warmte wordt afgegeven, waardoor veel lucht zal verdampen, en verder, omdat bijna altijd de overgedestilleerde stof vast wordt, wat tot verstopping der afvoerbuis aanleiding kan geven, en waarop dus zorgvuldig gelet moet worden, werd dikwijls eene koeling met een mengsel van ijs en zout toegepast. Dan is het echter mogelijk, dat vluchtige deelen der stof, b.v. aether of gasvormige ontledingsproducten, niet worden tegengehouden en dientengevolge door de kool worden geabsorbeerd. Deze verliest daardoor haar vermogen om de lucht sterk op zich te verdichten: het vacuum gaat na eenigen tijd verloren. Daarom is buis *C* aangebracht, waarvan het onderste gedeelte in vloeibare lucht wordt afgekoeld. Heeft een klein deel de temperatuur van —190°, dan zullen daar de meest vluchtige deelen worden vastgehouden, zoodat de kool hare goede eigenschappen niet verliest. Bij mij bleek dikwijls daarvoor een binnenbuis in *C* niet noodzakelijk, en had ik dus geen gevaar van verstopping. Deze is dan ook niet in de figuur aangebracht. *Fig. 1*, afgezien van de capillair is eene afbeelding van een volledig destilleerapparaat, zooals ik vele malen heb gebruikt, en waarin de kranen zóó zijn geplaatst, als ze stonden op het oogenblik, dat de toestel luchtledig was en de destillatie kon beginnen.

Door de groote eenvoudigheid schijnt mij deze toepassing niet alleen geschikt voor stoffen, welke zich niet onder den druk van één atmospheer of van 15 m.m. onontleed laten destilleeren, doch zelfs is het dikwijls een groot voordeel ze aan te wenden als stoffen, die zich, bij den druk van één atmospheer overgehaald, niet ontleden, moeten overgehaald worden uit een mengsel, waarin ze sterk worden vastgehouden, wat toch zoo dikwijls voorkomt. In zeer korten tijd is dan deze destillatie afgeloopen en de stof wordt veel korter tijd aan verhoogde temperatuur onderworpen, wat altijd aanbevelenswaardig is. Hoewel het natuurlijk de voorkeur verdient te zorgen, dat het apparaat goed sluit, behoeft men daarop niet al te angstvallig te letten, en kunnen gerust stukken caoutchouc gebruikt worden ter verbinding der verschillende deelen, zooals ook in *Fig. 1* en *Fig. 2* is aangeduid. Ter meerdere zekerheid vette ik deze in met een mengsel van 2 dl. witte was en 1 dl. lanoline, zooals Krafft [1]) voor destillatie met de kwikluchtpomp aanbeveelt, omdat het bij een hoog vacuum niet merkbaar verdampt. Dat de toestel niet absoluut dicht behoeft te zijn, volgt hieruit, dat bij niet volkomen sluiting weinig lucht naar binnen wordt gezogen; de afgekoelde kool echter neemt die lucht

---

[1]) Ber. **29** pg. 1322 (1896).

juist op — dat is het principe, waarop hier alles berust. Is de lekkage dus niet te groot, dan blijft het vacuum behouden. De hoeveelheden vloeibare lucht, die noodig zijn, zijn gering: met eene hoeveelheid van ongeveer 100 cc. kon ik een apparaat gemakkelijk 8 uur luchtledig houden.

Het boven beschreven apparaat is, zooals gezegd, eenvoudig, doch voldoet niet aan alle eischen, die ik er aan gesteld heb. Het groote bezwaar vond ik, dat de druk niet kon worden waargenomen. Want ik heb gemerkt, en Krafft en Weilandt [1]) hebben er ook reeds op gewezen, dat een gewone kwikmanometer niet verder aanwijst dan één millimeter, in elk geval verder niet te vertrouwen is. Nu kan men zich overtuigen, dat een apparaat luchtledig is door een buisje, waarin het kathodelicht kan worden verkregen, er aan te verbinden, maar dan is men nog niet in staat tusschenliggende drukken te bepalen, welke dikwijls ook voldoende zijn voor de destillatie, die men wil uitvoeren. Daarom heb ik met eenige wijzigingen een toestel in orde laten brengen, dat in vele opzichten gelijkt op het door Wohl en Losanitsch [2]) aanbevolen apparaat; *Fig. 2* stelt eene afbeelding voor van den door mij gebruikten toestel.

---

1) Ber. **29** pg. 1319 (1896).
2) Ber. **38** pg. 4149 (1905).

A, *B*, *C* en *D* stellen dezelfde deelen voor als in *Fig. 1*, dus achtereenvolgens destilleerkolf, ontvanger, buisje om de vluchtige deelen met vloeibare lucht tegen te houden, en de buis met kool gevuld. Kraan *b* is weer aangebracht om het apparaat te sluiten, nadat het tot 15 m.m. is leeggezogen langs den weg, dien het pijltje aangeeft. Gedurende dit zuigen zijn kraan *b* en *f* geopend. Is de koolbuis warm en de druk 15 m. m., dan worden beide kranen gesloten en na afkoeling de vloeibare lucht om koolbuis *D* geplaatst. Men ziet den manometer dalen tot in beide beenen het kwik ongeveer even hoog staat. In bol *G* daalt het kwik iets, in de daarnaast geplaatste buis stijgt het, totdat het verschil met het kwik in den bol ongeveer 15 m. m. bedraagt. *C* stelt voor een bolletje, met $P_2 O_5$ gevuld. Alle kranen zijn weer zoo geplaatst, dat geacht kan worden, dat de toestel luchtledig is en de destillatie kan beginnen. In dat geval moeten dus de vacuumglazen om de daarboven geteekende buizen en kolf gezet zijn en de destilleerkolf in het luchtbad. Ook voor afkoeling van den ontvanger met een mengsel van ijs en zout werd een vacuumglas gebruikt, dat een groot deel van den dag niet vernieuwd behoefde te worden.

Wil men nu den druk bepalen, dan opent men kraan *c* een oogenblik en sluit die weer (verondersteld moet worden, dat in de richting van het pijltje geene gemeen-

schap met de atmospheer bestaat, doch zich eene gesloten kraan bevindt.) Boven kraan *f* is nu een klein volumen waarin de druk een atmospheer is. Opent men deze voorzichtig, dan daalt het kwik in bol *G* en stijgt in de buis daarnaast. Dan wordt *f* weer gesloten en *c* geopend en gesloten en *f* weer langzaam geopend. Door deze herhaalde bewerking daalt het kwik in bol *G* en stijgt ten slotte in de buis tot *g*. Op het oogenblik, dat het daarin gekomen is, heerscht in bol *H* dezelfde druk als in het geheele destillatieapparaat; voert men het kwik echter hooger op, dan zal in bol *H* eene samendrukking plaats hebben, terwijl tegelijkertijd in de capillaire buis daarnaast het kwik stijgt en wel iets sneller dan in den bol, omdat boven het kwik in de zijbuis door rijzing de druk niet merkbaar toeneemt, doch wel in den bol. Is de druk in den toestel klein, dan kan men zelfs bol *H* geheel met kwik vullen en een deel der capillaire buis *R* zonder dat het kwik in de daarnaast geplaatste even wijde capillaire buis veel hooger staat.

Is alle lucht, oorspronkelijk in bol *H* aanwezig, samengeperst tot een klein volumen *v*, af te lezen op de verdeelde capillair *K* en staat het kwik in de buis er naast *P* m. m. hooger, dan oefent de lucht in de capillair een druk uit van *P*. m. m. + den druk, welke in het destilleerapparaat heerscht, en die tegenover *G* kan verwaarloosd worden. Is het volumen van bol *H* van af het

punt *g* tot en met de erop geplaatste capillair *V*, dan is de druk, oorspronkelijk in den toestel aanwezig, die dus nog in het destilleer-apparaat aanwezig is:

$$p = P \frac{v}{V}$$

Is deze gemeten, dan zuigt men met de waterstraalpomp weer in de richting van het pijltje, opent na eenigen tijd *f* en sluit deze weer als het kwik den stand heeft aangenomen, zooals de teekening aangeeft, dan kan later de bepaling herhaald worden.

Verwijding *F* is aangebracht om te voorkomen, dat het kwik in *E* komt, als kraan *f* te vlug geopend wordt.

Op deze wijze konden drukken beneden $^1/_{1000}$ m. m. gemakkelijk worden bepaald. Toen deze toestel de eerste maal werd gebruikt, en aniline zou worden overgedestilleerd, was de druk zoo gering, dat in de capillair de lucht tot een onzichtbaar volumen kon worden samengeperst, zonder dat het kwik in de zijbuis meer dan één m.m. hooger stond. Daar *V* bij het door mij gebruikte apparaat is 315 c.c., werd een druk van enkele millioensten m.m. gevonden. Werd de kolf met aniline met de hand aangevat, dan destilleerde de vloeistof met zeer groote snelheid over.

Wil men het gedeelte, waarmede de geringe druk wordt bepaald en die een verkorte manometer van Mac Leod is genoemd, om een of andere reden niet gebruiken, dan sluit men kraan *e*.

Het geheele apparaat, dat misschien iets ingewikkeld lijkt, is op een plank bevestigd, zooals de figuur aanduidt en voldoet uitstekend. Het kan door een goeden glasblazer in orde worden gebracht.

De destillatiemethode in het vacuum, met kool door vloeibare lucht afgekoeld verkregen, kan misschien nog goede diensten bewijzen door stoffen bij de gewone temperatuur te destilleeren, zooals door mijn hooggeachten *Promotor* reeds eenige malen werd uitgevoerd. De ontvanger wordt dan ook in vloeibare lucht afgekoeld. Theoretisch moet elke stof, daar de dampspanning in de destilleerkolf grooter is dan in den ontvanger, overgaan, praktisch gaat het met veel stoffen, soms evenwel langzaam. Vele stoffen, ook die, welke geene verhoogde temperatuur kunnen verdragen, kunnen dus op deze wijze overgehaald worden, wat dikwijls eene zuivering beduidt, en dus van niet te onderschatten belang kan zijn.

Dat er over gedacht is voor de techniek van het hooge vacuum gebruik te maken om metalen te destilleeren, soms uit kwartsapparaten, is misschien aan velen onbekend.

Eene m. i. belangrijke verbetering, die ik daarna nog heb aangebracht, is het plaatsen van een capillair in de destilleerkolf, zooals in *Fig. 1* en *Fig. 2* is aangegeven, waardoor de regelmatige destillatie ten zeerste kan worden bevorderd, zooals we dat ook van eene destillatie bij 15 m.m. weten. Bij het aanbrengen vreesde

ik, dat de door de capillaire buis toegevoerde lucht wel te grooten druk zou veroorzaken. Mij bleek, dat een goed uitgetrokken buis zoo weinig lucht in het apparaat bracht, dat gedurende uren de druk beneden $^1/_{100}$ m.m. bleef. Bovendien ging de destillatie veel vlugger en was de scheiding, als men een mengsel te destilleeren had, vollediger. Want bij destillatie zonder capillair is de vloeistof niet in eene beweging, die op koken gelijkt; er heeft afdamping en soms overschuiming plaats, welke verschijnselen nu voorkomen worden. Mocht de toegevoerde hoeveelheid lucht door de nauwe buis nog te groot zijn, dan kan, zooals reeds naar aanleiding van hetgeen van destillatie met eene kwikpomp werd gezegd, aan het wijde deel de druk tot op 15 m.m. worden verminderd.

Bij gefractionneerde destillatie had ik enkele malen aan het apparaat aangebracht een „spin" die om twee slijpstukken omgedraaid kon worden, zonder dat de druk verandert. Daar het echter eene niet gemakkelijk te gebruiken inrichting was, werd later eenvoudig lucht in het apparaat gelaten, een nieuwe ontvanger aangezet en alles weer luchtledig gemaakt.

Wie gemakkelijk in het bezit kan komen van vloeibare lucht, kan ik de destillatie, als hier besproken is, ten zeerste aanbevelen.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

De in de litteratuur onder den naam van esteranhydriden voorkomende lichamen (zie o. a. LEUCHS, Ber. **39** pg. 2643) dragen dien naam ten onrechte.

II.

De benaming chlooraethanaalzuur voor het halve chloride van oxaalzuur, door BEILSTEIN in het „Handbuch der organischen Chemie" gebruikt, is af te keuren. De stof behoort bij oxaalzuur besproken te worden.

III.

De verklaring der vorming van acetondiazijnzuur en zijn lacton uit barnsteenzuur bij verhitting, gegeven door FITTIG (Ber. **30** pg. 2149) is niet afdoende.

IV.

Er is geen scherpe grens tusschen alkoholen en phenolen.

V.

Het gebruik van de benaming biosen, triosen, enz., dus van polyosen in eene dubbele beteekenis, geeft tot verwarring aanleiding. De nomenclatuur dezer lichamen dient dus gewijzigd te worden.

VI.

Bij de werking van kopersulfaatoplossing en kaliumhydroxydeoplossing op biureet moet de reactie waarschijnlijk anders verklaard worden dan bij de werking dezer beide oplossingen op vele andere lichamen, die de „biureetreactie” vertoonen.

VII.

De in de meeste leerboeken voorkomende bewering, dat benzaldehyde eene ammoniakale zilveroplossing gemakkelijk reduceert, is onjuist.

VIII.

Ten onrechte beweren KURNAKOW en PUSCHIN (Zeitschr. f. anorg. Chem. **52** pg. 450): Bestünde für das

Dystektikum C ein einfaches Atomverhältnis, so könnte man unbedenklich die β-Phase als isomorphes Gemisch eines bestimmten Thalliumplumbides mit seinen beiden Komponenten ansehen.

IX.

Uit de mededeeling van PARLATO (Inaugural-Dissertation. Bonn. 1893 pg. 30) dat de dissociatie van dioxymalonzurendiaethylester in oxomalonzurendiaethylester en water bij 14 m. m. plaats heeft bij 40°, mag niet geconcludeerd worden, dat deze ontleding onder den druk van één atmospheer niet bij 40° plaats heeft.

X.

Bij de scheiding van kalium en natrium is de „perchloraatmethode" te verkiezen boven de „platinechloridemethode".

XI.

De wijze, waarop in het leerboek der anorganische chemie van COHEN en v. ROMBURGH over het natuurlijk stelsel der elementen wordt gesproken, is aan bedenking onderhevig.

XII.

In tegenstelling der meening van MARCUSSON (Ber. 39 pg. 3466) moet worden aangenomen, dat door de onderzoekingen van LEWKOWITSCH de trapsgewijze verzeeping der vetten is bewezen.

XIII.

Het ontstaan van petroleum wordt niet voldoende verklaard door de ontleding van metaalcarbiden door water.

XIV.

De door BRÜHL aanbevolen wijziging der methode van A. W. HOFMANN ter bepaling van het molecuulgewicht is te verkiezen boven de verandering, door den ontdekker ervan voorgesteld.

XV.

De formule van lecithine, zooals deze voorkomt in sommige medische boeken (zie o. a. HAMMERSTEN, Lehrbuch der Physiologischen Chemie, 5e Aufl. 1904 pg. 120) is onhoudbaar.

INHOUD.

Fig 1.

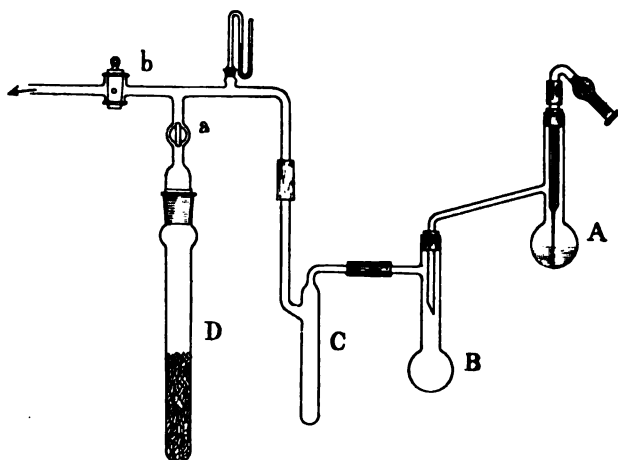


Fig 2.

